

Maestría en Ciencias e Ingeniería de Materiales

Estudio de las fluctuaciones de espín
en hidruro de paladio superconductor

Tesis de proyecto de investigación

Que presenta

Joaquín Rivera Velázquez

Asesor

Dr. Alberto Rubio Ponce

Datos

Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco

División de Ciencias Básicas e Ingeniería

Coordinación de Estudios de Posgrado

Maestría en Ciencias e Ingeniería de Materiales

Tesis de proyecto de investigación

Nombre: Joaquín Rivera Velázquez

Título: Estudio de las fluctuaciones de espín en hidruro de paladio superconductor

Asesor: Dr. Alberto Rubio Ponce

Profesor Titular

Área de Física Atómica Molecular Aplicada

División de Ciencias Básicas e Ingeniería, UAM-A

Sinodal: Dr. Luis Rodríguez Fernández

Investigador de Carrera Titular

Instituto de Física, UNAM

Sinodal: Dr. Juan Salvador Arellano Peraza

Profesor Titular

Departamento de Ciencias Básicas

División de Ciencias Básicas e Ingeniería, UAM-A

Sinodal: Dr. Victor Daniel Dominguez Soria

Profesor Titular

Área de Química Aplicada

División de Ciencias Básicas e Ingeniería, UAM-A

Páginas: 67

Año: 2017

Teléfono: 5755 1227 Cel: 55 1228 7198

Correo: al2131800936@alumnos.azc.uam.mx, joaquinryu@gmail.com

Esta Tesis está dedicada con mucho cariño a mis padres. Joaquín Rivera, por tus sabias palabras y firme ejemplo. Martha Velázquez, por todo tu amor y fortaleza, siempre estabas ahí cuando te necesité.

q.e.p.d.

A mis hermanas, Remedios, Arlen e Iliana, por todo el apoyo y cariño que siempre me han brindado.

Agradecimientos

Gracias:

A la Universidad Autónoma Metropolitana por permitirme continuar con mi formación profesional.

A CONACYT por impulsar y fortalecer el desarrollo científico de México.

Un especial agradecimiento a mi asesor, el Dr. Alberto Rubio Ponce por su apoyo, impulso y paciencia en la realización de este trabajo.

A mis profesores, asesores, amigos y alumnos, que compartieron sus conocimientos, comentarios, críticas y palabras de aliento.

A mi familia, Remedios, Arlen e Iliana.

Índice

Resumen.....	9
Introducción	11
Capítulo 1: Antecedentes	15
Teoría BCS	16
Ecuaciones de Eliashberg.....	19
Nuevos Superconductores.....	22
Hidruro de paladio.....	24
Capítulo 2: Metodología.....	29
Teoría del funcional de la densidad	29
Funciones base FPLAPW	31
Aproximación GGA.....	32
Códigos de cálculo	34
Código Wien2K	34
Código ELK	36
Capítulo 3: Resultados	41
Propiedades Estructurales del PdH	41
Transiciones de fase del PdH.....	43
Propiedades electrónicas del PdH.....	44
Densidad de estados electrónicos	45
Calor específico electrónico	46
Propiedades superconductoras de PdH	46
Densidad de estados fonónicos.....	47
Constante de acoplamiento electrón-fonón	48
Cálculo de la Temperatura crítica	49
Contribución de las fluctuaciones de espín en la temperatura crítica	51
Derivada Funcional de la Tc	53
Conclusiones	57
Apéndice I	59
Bibliografía.....	63

Resumen

Las fluctuaciones de espín o paramagnones, que deben su origen a electrones itinerantes que pasan de la banda de valencia a la de conducción, se han propuesto como uno de los mecanismos responsables de la superconductividad, ya sea para favorecerla o destruirla. Para dilucidar el papel que juegan estas fluctuaciones de espín en la termodinámica superconductora de los materiales, se estudia en este proyecto, el paladio (Pd) y el hidruro de paladio (PdH), en el marco de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), implementada en los códigos WIEN2k y ELK, con la Aproximación del Gradiente Generalizado para la energía de intercambio correlación. Los cálculos realizados son completamente relativistas. Para la constante de acoplamiento electrón-fonón, electrón-paramagnón y temperatura crítica, se consideró la ecuación de Allen-Dynes modificada para fluctuaciones de espín por Mazin, dentro de la Teoría de Eliashberg. Encontramos que el hidrógeno modifica considerablemente las propiedades electrónicas, magnéticas y dinámicas de la red del Pd. Podemos concluir que el acoplamiento entre electrones y fonones es muy débil en el Pd, por lo cual, no presenta propiedades superconductoras en condiciones normales, en acuerdo con resultados experimentales. La constante de acoplamiento electrón-fonón del PdH ($\lambda_{ef} = 2.12$) es notablemente mayor con respecto al Pd ($\lambda_{ef} = 0.25$). El valor de la T_c encontrada para el PdH es 14.2 K, considerando únicamente la interacción electrón-fonón, incluyendo las fluctuaciones de espín, la T_c disminuye a un valor de 11 K, valor muy cercano al reportado en la literatura (9 K).

Introducción

La superconductividad se descubre hace más de 100 años por Heike K. Onnes en 1911 al estudiar la resistencia eléctrica del mercurio (Hg) a bajas temperaturas [1] (Figura 1). Este fenómeno sólo se manifiesta en algunos elementos o compuestos por debajo de una cierta “temperatura crítica” o T_c .

La superconductividad presenta dos propiedades importantes: En la primera, los materiales exhiben resistencia eléctrica cero, es decir, permiten el flujo de electrones sin pérdida de energía y la segunda es el efecto Meissner, descubierto por Walther Meissner y Robert Ochsenfeld en 1933 [2], el cual muestra que un material en su fase superconductora puede levitar sobre un imán (Figura 2), esto se debe a que ante la presencia de un campo magnético externo, el superconductor genera una corriente interna, creando un campo magnético que se opone al externo, es decir, un estado diamagnético perfecto.

Desde su descubrimiento, la superconductividad ha llamado la atención de muchos científicos e investigadores por ser un fenómeno de gran interés debido a la enorme cantidad de aplicaciones posibles e implicaciones económicas [3], hoy en día, a pesar de los múltiples esfuerzos realizados a lo largo de más de 100 años, sigue representando un reto para la física. Desde su descubrimiento ha llamado la atención de físicos de gran renombre como; Einstein, Bohr, Heisenberg, Feynman, Landau, etc., sin embargo, ninguno de ellos pudo aportar una explicación adecuada del problema. Al respecto, en 1957 Richard Feynman declara que la superconductividad es uno de los problemas teóricos más importantes de la época [4].

Actualmente existen algunos modelos que la describen cualitativamente, uno de ellos es la teoría BCS propuesta por John Bardeen, León Cooper y John Robert Schrieffer en 1957 [5], lo que les hizo merecedores del premio Nobel de física en 1972. A pesar de su complejidad no es predictiva, es decir, no se puede predecir la temperatura a la cual un material en particular se vuelve superconductor.

En los siguientes años, la comunidad científica de todo el mundo unió esfuerzos para extender los alcances de la teoría BCS. Entre ellos, destacan los trabajos de Abrikosov [6], Migdal [7], McMillan [8, 9] y Eliashberg [10], al desarrollar de manera detallada la interacción entre electrones y fonones. Como resultado de este esfuerzo y de la teoría de muchos cuerpos, Eliashberg llegó a la función $\alpha^2 F(\omega)$ [11], que muestra una relación para obtener la T_c de los materiales, con valores más cercanos a los reportados experimentalmente.

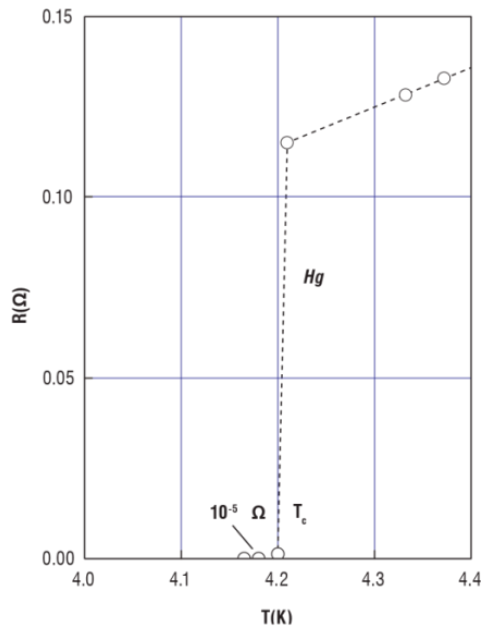


Figura 1. Relación entre la resistencia eléctrica y la temperatura en el mercurio.

Hasta ese momento, la comunidad científica parecía tener descrita a la superconductividad, considerada como un fenómeno solo para bajas temperaturas, debido a que por muchos años, sólo se consiguieron temperaturas críticas en materiales de alrededor de 20 K, sin embargo, nadie podría suponer lo que pasaría algunos años después.

En 1986 se descubrió una familia de superconductores de alta temperatura crítica (*High-temperature superconductors* o HTSC) conocidos como cupratos, lo cual generó nuevas esperanzas de encontrar materiales superconductores a temperatura ambiente. Estos descubrimientos regresaron a la superconductividad al primer plano, el problema fue, que estos nuevos compuestos resultaron aún más difíciles de entender y hasta el momento no hay una teoría que describa el mecanismo por el cual estos materiales presentan este fenómeno.

Hoy en día, hay consenso en que la superconductividad es la física de los pares de Cooper, es decir, un estado de la materia donde los electrones se atraen entre sí, formando parejas [12]. Al respecto, algunas investigaciones recientes, sugieren dos mecanismos que influyen en el estado superconductor; la interacción electrón-fonón, que podría favorecer la formación de pares de Cooper y las fluctuaciones de espín o paramagnones [13], que podrían desfavorecen esta unión. Los paramagnones se estudian experimentalmente por dispersión de neutrones [14] y teóricamente, mediante la teoría cuántica de campos [15].

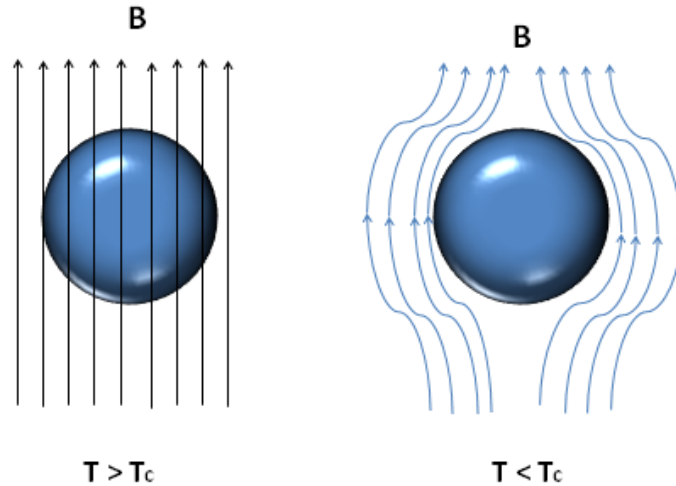


Figura 2. Superconductor en presencia de un campo magnético externo (efecto Meissner).

Las fluctuaciones de espín o paramagnones, tienen su origen en los electrones itinerantes pertenecientes al orbital d , que pasan de la banda de valencia a la banda de conducción [16], éstos alinean sus espines, rompiendo el orden asimétrico de los pares de Cooper. Por consiguiente, la contribución de los paramagnones se asocia como un posible mecanismo de destrucción del fenómeno superconductor [17].

Algunos autores proponen que en estos sistemas, uno de los electrones itinerantes tunelan virtualmente los potenciales iónicos [18], generando un potencial cristalino que orienta el espín localmente en una dirección preferencial, rompiendo así la asimetría del par de Cooper y como consecuencia, una posible disminución de la T_c o en el peor de los casos, la destrucción del estado superconductor [19].

En el Pd por ejemplo, se han observado fluctuaciones de espín por dispersión de neutrones [20] y no es un elemento que presente propiedades superconductoras, a menos que sea sometido a altas presiones [21] o radiado con partículas alfa [22]. Este elemento tiene la capacidad de absorber hidrógeno hasta 900 veces su volumen, es decir, 1 cm^3 de Pd (12 g), es capaz de absorber 900 cm^3 de hidrógeno a temperatura ambiente [23], así el hidrógeno al ser absorbido, ocupa los sitios intersticiales en la estructura cristalina cúbica fcc (*face center cubic*). Por consiguiente, al formar hidruro de paladio (PdH), se modifica el comportamiento electrónico y fonónico, presentando una fase superconductor, PdH ($T_c = 11 \text{ K}$) [24].

Estos resultados han sido sorprendentes, y se han extendido a estudios experimentales en el hidruro de paladio, Pd_yH_x , con ($x \leq 3$, y $y = 1, 2, 3$), [24].

En este sentido, en el presente trabajo se lleva a cabo un análisis de las propiedades estructurales, electrónicas y superconductoras del PdH , para determinar su T_c y contribuir al entendimiento de la naturaleza del fenómeno superconductor considerando las fluctuaciones de espín.

Para los cálculos de las propiedades estructurales y electrónicas del PdH , se considera la estructura cristalina fcc-Fm3m y cinco estructuras propuestas, para analizar una posible transición de fase de la estructura cristalina, hasta una presión máxima de 100 GPa. Los cálculos se basan en el método de Ondas Planas Aumentadas Linealizadas con potencial completo (*Full Potential Linearized Augmented Plane Wave* - FLAPW) dentro de la Teoría de Funcionales de la Densidad (*Density Functional Theory* - DFT) [25], en nuestro caso, se considera la Aproximación de Gradiente Generalizado (*Generalized Gradient Approximation* - GGA) para la energía de intercambio correlación, incluyendo acoplamiento espín-órbita y polarización de espín.

La superconductividad es muy emocionante, ha eludido durante más de 100 años esfuerzos de científicos y técnicos, que sueñan con encontrar superconductores a temperatura ambiente, con ello, las aplicaciones tecnológicas permitirían transportar grandes cantidades de electricidad sin pérdidas de energía, mejores imágenes por resonancia magnética, trenes de levitación, contenedores de plasma, etc., que hoy en día requieren sistemas de refrigeración costosos, voluminosos y complejos.

Capítulo 1: Antecedentes

Uno de los primeros intentos por explicar la superconductividad se debe a los hermanos London en 1935 [26], ellos describen en el marco de la electrodinámica clásica, las propiedades de resistencia cero y efecto Meissner [2]. Con su desarrollo logran determinar el parámetro de longitud de penetración λ_L de un campo magnético externo en un material en su fase superconductora, cuya relación es

$$\lambda_L = \sqrt{\frac{m}{\mu_0 n_s q^2}}, \quad (1)$$

donde m es la masa, q la carga, n_s el número de electrones superconductores por unidad de volumen respectivamente y μ_0 es la permeabilidad magnética del vacío.

Posteriormente en 1950 Ginzburg y Landau tratan a la superconductividad como dos sistemas, uno describe una fase normal y el otro una fase superconductora a través de una pseudo-función de onda (ψ) de orden complejo, el valor absoluto de esta función coincide con la densidad de pares de electrones en un material cerca de su T_c [27].

También a inicios de los años cincuenta, los científicos Bernd, Matthias y Geballe, realizaron una investigación para determinar si la mayoría de los elementos de la tabla periódica tenían propiedades superconductoras. En este estudio se analizaron elementos metálicos cuyos electrones de valencia pertenecen a las bandas p , d y f , así como en distintas aleaciones y compuestos. Encontraron que algunos de ellos presentaban una transición inmediata al fenómeno superconductor al llegar a su T_c , a estos materiales se les denominó tipo I [28] (Figura 3). Otros compuestos no pasaban de forma abrupta a la fase superconductora y presentaban una penetración parcial de un campo magnético externo, es decir, en la transición la fase normal y la superconductora coexisten. Descubriendo así, un nuevo tipo de materiales superconductores, los llamados tipo II (Figura 3).

Por consiguiente, un campo magnético externo puede penetrar el material parcialmente, creando vórtices, lo cual fue demostrado teóricamente en 1957 por el físico ruso Alexéi A. Abrikosov [6]. En 1953 se descubren propiedades superconductoras en el compuesto Nb_3Sn a una temperatura crítica de 18.5 K [29]. Gracias a esto, se construyeron las primeras bobinas hechas con cable superconductor, el cual permite un flujo de corriente $j = 10^5 A \text{ cm}^{-2}$ generando un campo magnético de 10 T, que en su momento, fue el más potente de la Tierra.

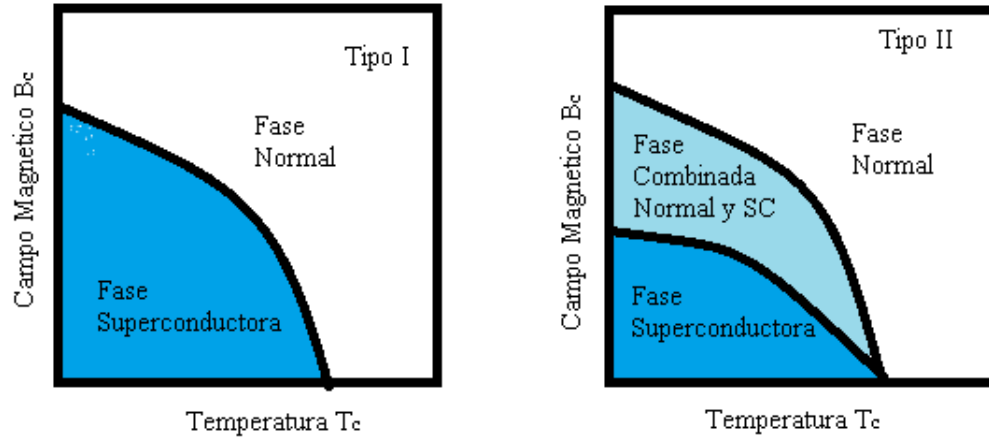


Figura 3. Materiales superconductores tipo I y II

Una de las primeras ideas cuánticas fue el par de Cooper, concepto propuesto por León N. Cooper en 1956 [12], donde muestra que dos electrones colocados ligeramente por encima del nivel de Fermi a $T=0$ K, pueden formar, a través de una interacción atractiva, un estado ligado real. En esta relación, los electrones se encuentran a una distancia llamada; longitud de coherencia λ_c , la cual es distinta para cada material y es inversamente proporcional a la energía de enlace, del orden de los meV. Éste hecho sugiere que la energía del par de Cooper es del orden de la vibración de los núcleos atómicos en la red cristalina (fonones) [30].

Teoría BCS

En el año de 1957 surge la teoría BCS propuesta John Bardeen, León Cooper, y John Robert Schrieffer [5] (Premio Nobel en 1972). El tratamiento teórico de esta teoría se basa en el hamiltoniano de Fröhlich que describe una interacción entre un electrón y la deformación que causa en la estructura cristalina, así al moverse el electrón, la deformación de la red viaja con él [30]. Tomando como base a Fröhlich, podemos llegar al hamiltoniano asociado en la teoría BCS, dado por la Ec. 2:

$$\hat{H}_{BCS} = \sum_k \varepsilon_k (c_{k,\uparrow}^\dagger c_{k,\uparrow} + c_{k,\downarrow}^\dagger c_{k,\downarrow}) - \sum_{k,k'} V_{k,k'} c_{k',\uparrow}^\dagger c_{-k',\downarrow}^\dagger c_{-k,\downarrow} c_{k,\uparrow}, \quad (2)$$

donde $\varepsilon(k)$ es la energía del electrón con vector de onda k , c_k^+ y c_k son los operadores de creación y aniquilación del par de Cooper, $V_{k,k'}$ representa el potencial de interacción de la red cristalina con los electrones libres, responsable de la atracción entre ellos y la formación del par de Cooper [12].

De esta manera, la función de onda correspondiente está dada por:

$$|\psi_{BCS}\rangle = \prod_{\kappa} (u_{\kappa} + v_{\kappa} c_{\kappa\uparrow}^+ c_{-\kappa\downarrow}^+), \quad (3)$$

donde $u_{\kappa}^2 + v_{\kappa}^2 = 1$, esto implica la probabilidad de que el estado $(k \uparrow, -k \downarrow)$ esté ocupado, es decir $\langle \psi_{BCS} | c_{\kappa\uparrow}^+ c_{\kappa\uparrow} | \psi_{BCS} \rangle = v_{\kappa}^2$.

Otro punto importante, es el potencial efectivo $V_{k,k'}$ el cual se define como constante y depende del rango de frecuencia de la red cristalina $\hbar\omega_{max}$ de la siguiente manera:

$$V_{kk'} = \begin{cases} V, & |\varepsilon_k|, |\varepsilon_{k'}| < \hbar\omega_{max} \\ 0, & \text{en otro caso} \end{cases}. \quad (4)$$

A pesar de ser definido como constante, el potencial $V_{k,k'}$ no es válido para todos los materiales, debido a la dependencia de la frecuencia ω_{max} de la red, del vector de onda k del electrón y la densidad de estados electrónica a nivel de Fermi ($N(0)$), adicionalmente no puede determinarse con exactitud de forma teórica o experimental.

No todos los electrones participan en la formación de pares de Cooper, sólo los electrones con energía cercana al nivel de fermi [31]. Esto permite que los electrones ligados tengan una energía definida por la Ec. 5:

$$|\varepsilon_k - \varepsilon_{k-q}| < \hbar\omega_q, \quad (5)$$

donde q es el vector de onda de la interacción cristalina, que aporta la energía necesaria para formar el par de Cooper. Es importante mencionar que en la teoría BCS, la interacción entre la red cristalina y los electrones no está limitada a fonones, puede ser cualquier tipo de excitación.

El punto fundamental de modelo BCS es la formación de pares de Cooper al momento de la transición al estado superconductor, esto tiene como consecuencia una brecha en el espectro electrónico. De la Ec. 2 y 3, se deduce la relación para la brecha superconductora (ver apéndice I) dada por la relación:

$$\Delta_0 = \frac{\hbar\omega_{max}}{\sinh\left(\frac{1}{N(0)V}\right)} \approx 2\hbar\omega_{max} e^{\frac{-1}{N(0)V}}, \quad (6)$$

donde $N(0)$ es la densidad de estados a nivel de Fermi. Un resultado importante de esta ecuación es el término $N(0)V$, responsable del valor de la brecha y energía del par de Cooper. En esta relación, no aparecen de manera implícita la participación de los fonones, sólo se menciona una interacción con la red cristalina. En un sistema real, la interacción depende de la frecuencia ω del fonón y del vector de onda k del electrón.

Dentro de este modelo se puede determinar la temperatura crítica, misma que está dada por la relación:

$$T_c = 1.14\hbar\omega_{max} e^{\frac{-1}{N(0)V}}, \quad (7)$$

de las anteriores ecuaciones, podemos obtener una de las relaciones universales que surgen de manera natural en la teoría BCS y que ha adquirido gran relevancia:

$$\frac{2\Delta_0}{k_B T_c} = 3.52. \quad (8)$$

Que nos indica la razón entre la brecha superconductora Δ_0 y la temperatura crítica T_c . Otra relación universal importante, tiene que ver con el salto en el calor específico. El fenómeno superconductor, está vinculado a una transición de fase de segundo orden, siempre y cuando el campo magnético externo sea cero, lo cual implica que el calor específico tiene una discontinuidad en $T = T_c$,

$$\frac{\Delta C}{\gamma T_c} = 1.43, \quad (9)$$

donde $\gamma = \frac{\pi^2}{3} N(0) k_B^2$ corresponde al calor específico electrónico. Gracias a lo anterior, la teoría BCS tuvo éxito en la descripción de propiedades, como la resistencia eléctrica cero, el efecto Meissner, la atenuación ultrasónica y la existencia de la banda de energía prohibida o gap, cuyo valor representa a la energía de unión del par de Cooper en los superconductores de tipo I (Al, Hg, Pb, etc.) [32]. Una herramienta matemática posterior a la teoría BCS fue la transformación de Bogoliubov-Valatin [33], la cual permite diagonalizar el hamiltoniano BCS (Ec. 2) y convertirlo así en una ecuación de valores propios, llegando

así, al mismo resultado publicado por Bardeen, Cooper y Schrieffer [5], pero separando términos diagonales, no diagonales y términos de orden superior.

Sin embargo, la teoría tiene un inconveniente, no predice la temperatura crítica en los materiales y no describe de forma correcta a los superconductores de tipo II. En 1959 Lev Gor'kov demuestra la equivalencia entre la teoría BCS y el desarrollo de Ginzburg-Landau [34] y con ello la comunidad científica establece que la superconductividad es la física de los pares de Cooper.

Ecuaciones de Eliashberg

En el modelo BCS la interacción entre los electrones y las vibraciones de la red se asume que es pequeña, por lo cual la teoría predice resultados cercanos a los observados experimentalmente en superconductores de tipo I, sin embargo, no se cumple para los superconductores de tipo II, por lo que la descripción es incompleta. Por tal razón, era necesario desarrollar una teoría sin esas limitaciones.

En 1958 A. B. Migdal en la ex-uni6n sovi6tica desarrolla un m6todo para metales normales, el cual toma en cuenta la interacci6n entre electrones y las vibraciones de la red sin restricciones, es decir, sin asumir que la interacci6n es peque1a [7], en 1960, Y. Nambu demostr6 que la interacci6n entre electrones podr3a arrojar pistas sobre la interacci6n electr6n-fon6n [35].

Basados en el m6todo de Migdal y Nambu, cient3ficos como Eliashberg en la ex Uni6n Sovi6tica [10] y Mc Millan en EU [9] trataron de extender o perfeccionar la teor3a BCS, al desarrollar a detalle la mec3nica entre los electrones y la red cristalina en el marco de la teor3a de muchos cuerpos (teor3a cu3ntica de campos no-relativista). En este nuevo esquema, es necesario incluir detalles de la estructura electr6nica de bandas a nivel de Fermi, la estructura de bandas de fonones y el acoplamiento electr6n-fon6n. La informaci6n anteriormente descrita, est3 completamente incluida en la funci6n de Eliashberg $\alpha^2 F(\omega)$ [11] dada por:

$$\alpha^2(\omega)F(\omega) = \sum_{k,k',q} \frac{|g(k,k',q)|^2 \delta(\varepsilon_k - E_f) \delta(\varepsilon_{k'} - E_f) \delta(\omega - \omega_q)}{N(E_f)}, \quad (10)$$

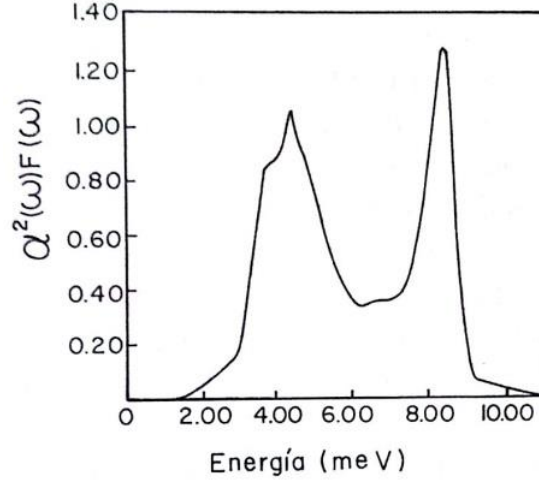


Figura 4. $\alpha^2(\omega)F(\omega)$ para el Pb obtenida experimentalmente por tunelamiento [31].

donde $g(k, k', q)$ corresponde al elemento de matriz de interacción electrón-fonón, las funciones $\delta(\varepsilon_k - E_f)\delta(\varepsilon_{k'} - E_f)\delta(\omega - \omega_q)$ representan los vectores de onda electrónica en la primera zona de Brillouin y $N(E_f) = N(0)$ es el número de estados a nivel de Fermi.

La Figura 4 muestra un ejemplo de la distribución de la función de Eliashberg $\alpha^2(\omega)F(\omega)$, que constituye la fuerza del acoplamiento electrón-fonón y las distribuciones de frecuencias de los estados fonónicos respectivamente, en términos de la energía, esta gráfica se obtuvo experimentalmente por McMillan [8].

Como se puede apreciar en la Figura 4, el valor $\alpha^2(\omega)F(\omega)$ no muestra una dependencia proporcional con la frecuencia, es decir, existen energías para las cuales, la vibración de la red cristalina contribuye en mayor o menor medida con el acoplamiento, posibilitando la formación de pares de Cooper.

El método más viable para resolver la ecuación de Eliashberg, es la función de Green-Matsubara, que plantea soluciones en el espacio de Fourier en dos partes; una en la parte real y una en la parte imaginaria [36, 37]. Ambas partes, real e imaginaria, se resuelven numéricamente asignando una frecuencia de corte ω_c , debido a que los cálculos en las funciones de Green propuestas para los electrones y fonones puedan converger. Así se obtiene la función de Eliashberg $\alpha^2(\omega)F(\omega)$ válida para $T = T_c$ en función de la frecuencia ω .

Al resolver numéricamente la ecuación de Eliashberg, se determina la constante de acoplamiento electrón-fonón λ_{ef} dada por la relación:

$$\lambda_{ef} = 2 \int_0^{\infty} \frac{\alpha^2 F(\omega)}{\omega} d\omega. \quad (11)$$

Una vez encontrada λ_{ef} , se encuentra la constante ω_{ln} que representa las frecuencias características de los fonones para $\alpha^2(\omega)F(\omega)$ dada por:

$$\omega_{ln} = \exp \left[\frac{2}{\lambda_{ef}} \int_0^{\infty} \frac{\alpha^2 F(\omega)}{\omega} \ln(\omega) d\omega \right]. \quad (12)$$

Otro parámetro importante en esta formulación, es la constante μ^* que representa el potencial de repulsión de Coulomb entre los electrones del material superconductor;

$$\mu^* = \frac{\mu}{1 + \mu \left(\frac{E_F}{\omega_c} \right)}, \quad (13)$$

donde E_F es la energía de Fermi, μ un potencial coulombiano promedio de repulsión. Así la nueva teoría considera el acoplamiento fuerte entre electrones y fonones, por lo que es capaz de describir diferencias entre compuestos.

Una de las conclusiones más significativas de esta teoría con respecto a la BCS es el reemplazar el producto de la densidad de estados a nivel de Fermi $N(0)$ y el potencial efectivo V de la Ec. 7 por la constante de acoplamiento electrón-fonón λ_{ef} y la repulsión entre electrones dado por la constante μ^* , encontradas por las ecuaciones 11, 12 y 13, es decir:

$$N(0)V \rightarrow \frac{\lambda_{ef} - \mu^*}{1 + \lambda_{ef}}. \quad (14)$$

Esto significa que la temperatura crítica de los materiales puede ser determinada calculando la constante de acoplamiento λ_{ef} mediante la gráfica de $\alpha^2(\omega)F(\omega)$ y las constantes ω_{ln} y μ^* , con lo cual, la Ec. 7 puede reescribirse como:

$$T_c = 1.14 \hbar \omega_{max} e^{\frac{-(1+\lambda_{ef})}{\lambda_{ef} - \mu^*}}. \quad (15)$$

Sin embargo no todos los superconductores de acoplamiento fuerte o tipo II pudieron ser descritos correctamente, algunos valores de T_c encontrados, no coincidían con los

reportados experimentalmente), adicionalmente la teoría seguía sin ser predictiva y no era claro dónde buscar superconductores con temperaturas críticas más altas.

Nuevos Superconductores

En 1986 Bednorz y Müller descubrieron un superconductor de alta temperatura crítica, un “cuprato”, el $\text{La}_x\text{Ba}_{1-x}\text{CuO}_4$, con una $T_c \sim 30 \text{ K}$ [38]. Gracias a este descubrimiento recibieron en 1987 el Premio Nobel más rápido de la historia. Un año después, los científicos M. K. Wu, W. Chu, *et al*, encontraron el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ a una $T_c = 93 \text{ K}$, este resultado es importante porque se encuentra por encima del punto de ebullición del nitrógeno que es 77 K [39].

Los cupratos son cerámicos que tienen en común planos de óxido de cobre en sus estructuras cristalinas y dan lugar a los superconductores de altas temperaturas (HTSC). Algunos ejemplos de estos son: $\text{Sn}_{10}\text{SbTe}_4\text{Ba}_2\text{MnCu}_{16}\text{O}_{32+}$, $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$, $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$, $\text{Sn}_4\text{Ba}_4(\text{Tm}_2\text{Ca})\text{Cu}_7\text{O}_x$, donde $x > 0$, el $\text{CaSrCu}_2\text{O}_4$ y el MgB_2 , entre otros.

En los vértices de las estructuras cristalinas de los cupratos se sitúan los átomos de cobre formando rectángulos o cuadrados, en el punto medio de las aristas se encuentran los átomos de oxígeno [40]. Es importante aclarar que la superconductividad se presenta principalmente en estos planos $\text{Cu} - \text{O}$, lo cual pone de manifiesto la anisotropía del fenómeno en los materiales [41]. Adicionalmente, existe una relación entre número de electrones que se mueven por las capas $\text{Cu} - \text{O}$ y la superconductividad [42]. Al dopar estas capas con algunos metales de transición en los cupratos, desaparece el carácter aislante y aparece la superconductividad [43].

La superconductividad no ha dejado de sorprender a la comunidad científica, por ejemplo, se creía hasta hace poco que la superconductividad no era compatible con los materiales ferromagnéticos, sin embargo, en el año 2008, se descubrió a los ferratos (Figura 5), otra familia de superconductores basados en planos de elementos hierro-oxígeno (Fe-O), con una temperatura crítica máxima de 56 K hasta el momento.

Se desconoce si el mecanismo que produce la superconductividad en ferratos es similar al de los cupratos, aunque si comparten estructuras cristalinas caracterizadas por láminas bidimensionales y también se ha sugerido que las fluctuaciones de espín juegan un papel muy importante en estos compuestos [29].

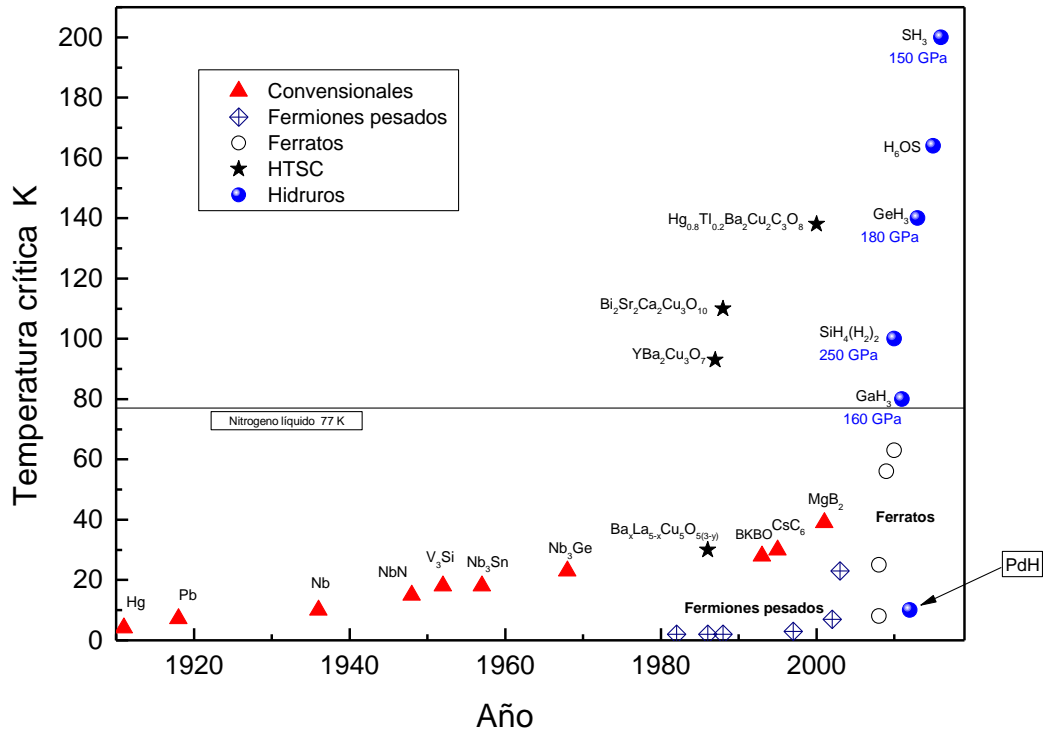


Figura 5. T_c de materiales superconductores vs año de descubrimiento. El PdH se encuentra en la parte inferior izquierda, es el único hidruro en la gráfica que presenta $T_c = 9\text{ K}$ a presión normal [44].

En la Figura 5 se muestra una recopilación de las temperaturas críticas de distintos tipos de superconductores en función de su año de descubrimiento, todos los datos son experimentales y a presión normal (excepto los hidruros que son resultados teóricos).

El caso de compuestos con hidrógeno es especial, cada vez más materiales con propiedades superconductoras se han descubierto a partir de que en 1968 Ashcroft sugiriera que el acoplamiento entre electrones y fonones es más fuerte en hidruros [45]. Estos descubrimientos se dan por simulaciones, haciendo hincapié en la estabilidad de las estructuras a presiones muy altas, generalmente mayores a los 100 GPa, presentando propiedades superconductoras en fases metálicas. Desde entonces, muchos estudios se han desarrollado considerando fases cristalinas y altas presiones, encontrando de forma teórica una temperatura crítica en los materiales. Incluso hay resultados donde emerge una temperatura crítica en agua dopada sobre los 60 K a 150 GPa [46].

El compuesto que estudiamos en este trabajo, el hidruro de paladio o PdH, presenta características superconductoras sin necesidad de aumentar la presión a una $T_c = 9\text{ K}$ [24] y se representa en la parte inferior derecha de la Figura 5.

Hidruro de paladio

El paladio (Pd) es un metal de color blanco plateado descubierto por William Hyde Wollaston en 1803, es un metal de transición del grupo VIII-B, o (familia 10-B), con configuración electrónica $[Kr] 4d^{10}$, lleva el nombre del asteroide Palas, en honor de la diosa Palas o Atenea y ocupa el lugar 71 en abundancia en la corteza terrestre.

Se encuentra en arenas, gravas o rocas en estado combinado con otros elementos metálicos como níquel, cobre, cinc y oro. Los depósitos más importantes del mundo para extraer este elemento se encuentran en Australia, Etiopía, Sudáfrica, Siberia y algunas zonas del sur y el norte de América. Es valioso por sus aplicaciones en productos electrónicos principalmente, como computadoras, celulares, condensadores de varias capas, revestimientos de baja tensión, contactos eléctricos y televisores, también es útil en odontología, medicina, química y tratamiento de aguas.

Este elemento no es superconductor, aunque cálculos teóricos predicen una $T_c = 0.514\text{ K}$ si se somete a presiones de 50 GPa [21]. Es un metal con estructura cristalina cúbica centrada en las caras o fcc (ver Figura 6) cuyos planos de mayor concentración atómica característicos se representan por su vector normal (100), (110) y (111).

Una propiedad curiosa del Pd es su capacidad de absorber hidrógeno (H) en una proporción de hasta 900 veces su volumen [47], es decir, por cada gramo de Pd, este puede absorber 900 cm^3 de hidrógeno o alguno de sus isótopos [23].

La absorción de hidrógeno es casi 10 veces más sobre la superficie (100) que sobre la (111) [48]. Estos ocupan los sitios intersticiales entre átomos de paladio (Figura 7), generando al PdH [24] o hidruros que se representan de la forma Pd_yH_x , los cuales pueden ser creados en celdas electroquímicas donde se utiliza el Pd como cátodo. La concentración de hidrógeno presente en los Pd_yH_x , puede ser calculada al medir la resistencia eléctrica del compuesto con corriente alterna [49, 50].

Tabla 1. Propiedades del Paladio.

Símbolo químico	Pd	Electrones por nivel	2, 8, 18, 18
Número atómico	46	Estados de oxidación	+1, +2, +4, +6 (neutro)
Grupo	VIII-B (10)	Estado	Sólido
Periodo	5	Punto de fusión	1,828 K
Aspecto	Blanco plateado	Punto de ebullición	3,236 K
Bloque	d (metal de transición)	Calor de fusión	17.6 kJ/mol
Densidad	12,023 kg/m ³	Electronegatividad	2.2 (Pauling)
Masa atómica	106.42 u	Conductividad térmica	9.5 W/ (K·m)
Radio medio	169 pm	Energía de Ionización	804.4 kJ/mol

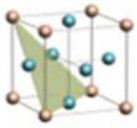
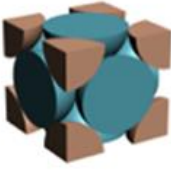
Estructura	Esquema	Aproximación	Parámetros de Red
FCC			$a = b = c = 4r/\sqrt{2}$

Figura 6. Estructura cristalina cúbica centrada en las caras (fcc), plano (111).

Los Pd_yH_x han generado gran interés por la variedad de aplicaciones tecnológicas en las cuales pueden utilizarse, como el desarrollo de pilas de combustible, la superconductividad, y las reacciones nucleares de baja energía, entre otras, debido a que al absorber hidrógeno, se pueden convertir paulatinamente de conductor a semiconductor [48].

Se sabe que el átomo de hidrógeno es un atractor de electrones, más fuerte que la mayoría de los átomos de metal, por lo tanto, la naturaleza de la unión de un hidruro es diferente de una unión de metal y no se ha comprobado que sea un verdadero compuesto químico. Algunos autores como Luo y Miley proponen que el hidrógeno se comporta como ión en la red cristalina del Pd, lo que genera enlaces fuertes, modificando la constante de acoplamiento λ_{ef} del sistema [49].

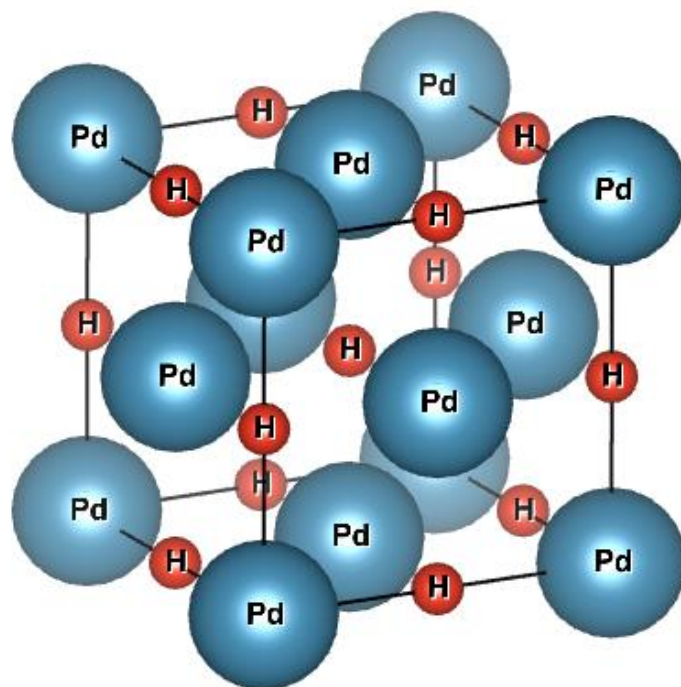


Figura 7. Sitio intersticial donde se absorbe el hidrógeno entre dos átomos de Pd de la estructura cúbica cristalina fcc.

En experimentos recientes se ha encontrado que el hidruro de paladio Pd_yH_x , ($x \leq 3$, y $y = 1, 2, 3$), experimenta transiciones de fase superconductor, por ejemplo; el PdH tiene una $T_c = 9K$, el Pd_2H_1 , $T_c = 11K$ y en el $Pd_3H_{0.8}$, $T_c = 4K$ [24]. También se han encontrado diferencias entre los compuestos PdH y PdD , donde el deuterio (D), isótopo del hidrógeno presenta una temperatura crítica de $T_c = 10.7 K$, encontrada por Skoskiewicz *et al.*, en 1974 [50]. Lo cual indica la tendencia isotópica del fenómeno superconductor en el PdH encontrada por Errea *et al.*, [51].

Por otro lado, los estados magnéticos son de gran importancia para comprender las propiedades ferromagnéticas o paramagnéticas de los materiales, como la temperatura de Curie [52], termodinámica, calor específico y conductividad eléctrica [53]. Autores como Mazin y Johannes proponen a las propiedades magnéticas de los materiales como posible responsable del acoplamiento entre electrones, además de los fonones [54], y con ello, un posible mecanismo responsable de la superconductividad de alta temperatura crítica. Adicionalmente, recientes descubrimientos han propuesto que la superconductividad en cupratos tiene un origen magnético [55], así como en los ferratos [56].

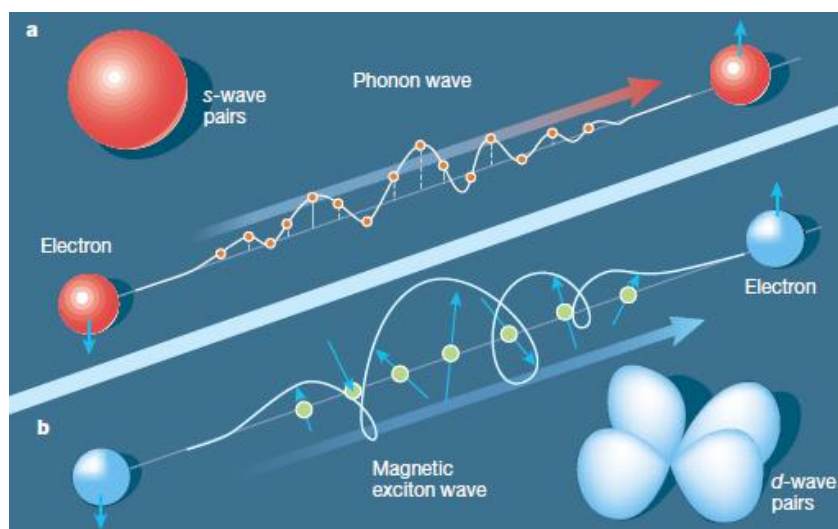


Figura 8. Fonón y fluctuación de espín (magnón) [57].

El conjunto de electrones en los átomos que constituyen el material superponen sus momentos magnéticos o espines y dan lugar a la magnetización, la cual, es una respuesta asociada a minimizar la energía del sistema, tanto a nivel de Fermi como en estados de mayor energía [52]. Sin embargo, los momentos magnéticos de los electrones no permanecen fijos, es decir fluctúan, esta excitación colectiva de espines en la estructura cristalina es conocida como magnón. En la Figura 8, se representa la propagación de un fonón y una onda de excitación magnética o magnón.

Los paramagnones tienen su origen en los electrones pertenecientes a orbitales d que pasan de la banda de valencia a la banda de conducción en los elementos de transición [16]. Las fluctuaciones alinean sus espines rompiendo el orden asimétrico de los pares de Cooper, por consiguiente, la contribución de los paramagnones se asocia como un posible mecanismo de destrucción del fenómeno superconductor [58].

La teoría de las fluctuaciones de espín o paramagnones se desarrolló en los últimos 30 años con ayuda de la mecánica cuántica y teoría de muchos cuerpos, actualmente, se han encontrado nuevas pistas sobre el magnetismo en metales, basados en tratamientos adiabáticos de grados de libertad magnéticos.

Existen diferentes caminos para derivar estas excitaciones de baja energía que fueron descubiertas por T. Holstein y H. Primakoff en 1940 [59], por un lado, para materiales ferromagnéticos, es usado el modelo de Heisenberg de 1928, derivado del modelo clásico

de Lagevin-Weiss con electrones localizados. Para materiales paramagnéticos, el modelo de Bloch, Salter y Stoner [55] se sustenta en teorías de bandas con electrones itinerantes, los cuales se aplicaron a los primeros fenómenos superconductores por Berk y Schrieffer en 1969 [60]. Estas fluctuaciones de espín son determinadas de forma experimental por dispersión de neutrones [14].

El éxito del modelo de electrones itinerantes en materiales paramagnéticos radica en que describen correctamente la longitud de onda de los magnones, los modos colectivos asociados a la precesión de momentos y las inestabilidades magnéticas en puntos críticos cuánticos, adicionalmente suponen a la superconductividad como un orden anisotrópico de parámetros en sistemas con electrones fuertemente correlacionados [55].

Antes del año de 1979 los paramagnones eran subestimados y en un principio no se relacionaban con la superconductividad, hasta que Rietschel y Winted determinaron su influencia en las características superconductoras de elementos como el niobio y vanadio [61]. En el caso del elemento Pd que estudiamos en este trabajo, se han observado fluctuaciones de espín por dispersión inelástica de neutrones sobre los 128 meV [20], del orden de 10  [62].

La falta del estado superconductor en el Pd se ha asociado a la presencia de estas fluctuaciones de espín, mismas que podrían participar de manera activa para evitar la formación de pares de Cooper, colapsando la superconductividad.

Capítulo 2: Metodología

El describir de forma completa la superconductividad requiere información de la estructura electrónica, densidad de estados a nivel de Fermi, Información de la red (fonones) y de la interacción electrón-fonón en los materiales. Para determinar las anteriores características en el Pd y compuesto PdH, se utilizan códigos de cálculo basados en la mecánica cuántica con modelos que se vuelven muy complejos para sistemas multielectrónicos, ya que se trata de resolver la ecuación de Schrödinger en un medio de muchas partículas.

Debido a esta dificultad surge la necesidad del uso de la Teoría de Funcionales de la Densidad (*Density Functional Theory* - DFT), un modelo encaminado a encontrar los valores de la energía en los sistemas cuánticos.

La principal ventaja que exhibe la DFT sobre otras soluciones alternativas, es el tiempo necesario para realizar los cálculos y es actualmente uno de los métodos más usados para calcular las propiedades electrónicas y magnéticas de los materiales. Sin embargo, la DFT tiene un punto débil, no presenta un método preciso para el cálculo de la energía de intercambio-correlación, que corresponde un valor puramente cuántico y es desconocida [63], la exactitud de los resultados obtenidos por el método de la DFT depende de cómo se calcule este término.

Teoría del funcional de la densidad

Las primeras ideas sobre esta teoría se atribuyen a Thomas y Fermi en los años 1920 al determinar la energía cinética de un átomo como función de la densidad electrónica, usando interacciones electrón-electrón y electrón-núcleo. En 1927 se incorpora la aproximación Born-Oppenheimer (ABO) [64, 65], la cual simplifica el problema y lo hace soluble. En esta aproximación, se considera que los núcleos atómicos son mucho más masivos que los electrones, las velocidades relativas de éstos son muy pequeñas en comparación con los electrones. Por ello se puede asumir que el núcleo está prácticamente fijo y es posible encontrar la energía del átomo como función de la densidad electrónica.

En 1964 surge una propuesta por parte de Hohenberg, P. y W. Kohn, en donde expresan la base y formalismo teórico del método que se utiliza actualmente [25], este método

permite determinar la energía del sistema atómico o molecular en términos de un funcional de su densidad electrónica.

La DFT se basa en dos teoremas, los cuales no proporcionan una solución para la forma del funcional, ni la energía de intercambio-correlación, sólo garantiza que existe y es biunívoca con una funcional de la densidad electrónica. Estos son:

Teorema 1.- *El potencial nuclear $v(r)$ queda unívocamente determinado por la densidad electrónica $\rho(r)$ salvo una constante aditiva. El potencial es, por lo tanto, un funcional de la densidad electrónica.*

Este teorema implica que dos potenciales distintos no pueden dar lugar a la misma densidad electrónica. Debido a que un potencial determina la forma del hamiltoniano y como consecuencia el valor de su energía, entonces, la densidad electrónica define el valor de la energía y la podemos escribir de la siguiente manera:

$$E\{\rho(r)\} \equiv \int v(r)\rho(r)dr + F\{\rho(r)\}, \quad (16)$$

donde $F\{\rho(r)\} \equiv T\{\rho(r)\} + E_H\{\rho(r)\} + E_{xc}\{\rho(r)\}$, es un funcional de la densidad.

Teorema 2.- *Para una densidad de prueba $\rho'(r)$, tal que $\rho'(r) > 0$ y $\int \rho'(r)dr \equiv N$, se cumple que:*

$$E\{\rho(r)\} \leq E\{\rho'(r)\}, \quad (17)$$

donde E es la energía correcta del sistema y

$$E\{\rho(r)\} = \int v(r)\rho(r)dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} drdr' \quad (18)$$

En 1965 Kohn, W. y L. J. Sham proponen su modelo (Ec. 19), así demuestran y llevan a la práctica la solución de un sistema cuantico mediante un método autoconsistente [66], posteriormente Walter Kohn fue galardonado por el premio Nobel en 1998 por su valiosa contribución a esta teoría. La ecuación Kohn-Sham es de la forma:

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{Ext}[\rho] \right\} \phi_i = \varepsilon_i \phi_i, \quad (19)$$

donde ϕ_i está representada en dos partes, una espacial, como una combinación lineal de orbitales atómicos y otra que depende del espín. El término; $-\frac{1}{2}\nabla^2$ corresponde a la energía cinética de los electrones, la V_{Ext} representa el potencial eléctrico total para un sistema, dado por:

$$V_{Ext}[\rho] = E_0 + E_{ee}[\rho] + E_{xc}[\rho] + E_{Ne}[\rho], \quad (20)$$

donde E_0 es el potencial externo debido a los núcleos atómicos, la $E_{ee}[\rho]$ es la energía de interacción entre electrones, $E_{Ne}[\rho]$ es la energía de interacción entre los electrones y núcleos atómicos. Finalmente la $E_{xc}[\rho]$ es la energía de intercambio-correlación, la cual corresponde a un valor puramente cuántico y es desconocida [63], la exactitud de los resultados por el método de la DFT depende de cómo se calcule este término.

Funciones base FPLAPW

Las funciones base que se utilizan para resolver numéricamente las ecuaciones de Kohn-Sham son conocidas como ondas planas Linealizadas y aumentadas con potencial completo (*Full Potential Linearized Augmented Plane Wave* - FLAPW) [67]. Debido a que las ondas planas son periódicas y el potencial completo significa *all-electron*, considerando todos los electrones interactuantes.

El método FLAPW ajusta las soluciones en el contorno utilizando condiciones de periodicidad y continuidad [68], para ello, se divide el espacio interatómico en dos regiones (Figura 9); para cada átomo se toma una esfera de radio S_a denominada región *muffin-tin*, el espacio restante se le conoce como región intersticial. Las funciones base $\phi_{\vec{k}_n}(\vec{r})$ para cada una de las regiones del espacio están dadas de la forma:

$$\phi_{\vec{k}_n}(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\omega}} e^{i\vec{k}_n \cdot \vec{r}}, & \text{si } \vec{r} \in I \\ \sum_{lm} \left(A_{lm, \vec{k}_n} u_l(r, E_l) + B_{lm, \vec{k}_n} \dot{u}_l(r, E_l) \right) Y_{lm}(\vec{r}), & \text{si } \vec{r} \in S_a \end{cases} \quad (21)$$

donde $\vec{k}_n = \vec{k} + \vec{K}_n$, \vec{K}_n es el vector de la red recíproca, \vec{k} es el vector de onda dentro de la primera zona de Brillouin, Y_{lm} son los armónicos esféricos, los coeficientes A_{lm, \vec{k}_n} y B_{lm, \vec{k}_n} son funciones de \vec{k} , u_l es la solución a la parte radial de la ecuación de Kohn-Sham para la energía E_l de un átomo libre.

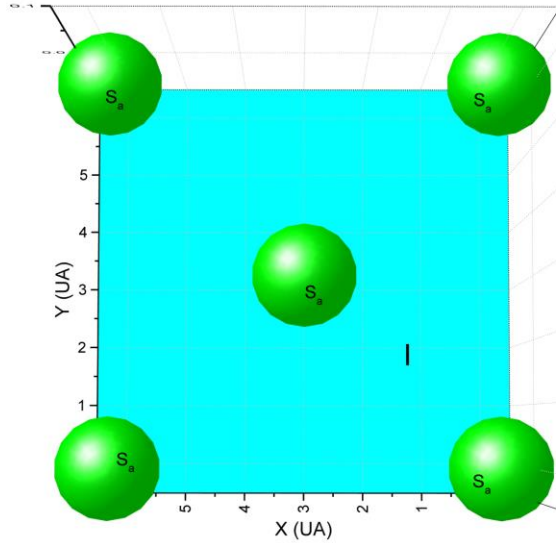


Figura 9. Espacio interatómico, regiones atómicas S_a e intersticiales I .

- 1.- Regiones esféricas conocidas como *muffin-tin* o región atómica (S_a), donde se proponen las soluciones de los orbitales de los electrones ligados al núcleo como una combinación lineal de la base de funciones de armónicos esféricos.
- 2.- Región intersticial (I) que comprende a los electrones de la banda de conducción y cuyas soluciones se pueden aproximar a una función de onda de un electrón libre como una superposición de ondas planas.

Aproximación GGA

Existen varios tipos de aproximaciones a la energía de intercambio y correlación, entre las más importantes se encuentran, la aproximación local de la densidad (*Local Density Approximation* - LDA), la aproximación relativista de ondas planas aumentadas (*relativistic augmented plane-wave* - RAPW), o bien la utilizada en este trabajo; la aproximación de gradiente generalizado (*Generalized Gradient Approximation* - GGA) propuesto por Perdew, Burke y Ernzerhof (GGA-PBE) [69], la cual realiza una aproximación de la energía de intercambio y correlación $E_{xc}^{GGA}[\rho]$ considerando la densidad electrónica ρ y su gradiente $|\nabla\rho|$, la cual da buenos resultados tanto para sólidos como para moléculas [70].



Esta aproximación de la energía se calcula mediante la siguiente relación:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int d^3 \vec{r} \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho, |\nabla \rho|).$$

33

Códigos de cálculo

Para los cálculos de las propiedades estructurales y electrónicas de Pd e PdH a nivel *ab-initio*, se utilizó el código Wien2K [72], para determinar las propiedades superconductoras de los mismos se requirió del código ELK [73], los cuales describiremos brevemente a continuación.

Código Wien2K

Fue desarrollado en Viena en 1990, es muy popular en la química cuántica y modelado de materiales para aplicaciones en bioingeniería, se utiliza para encontrar algunas características de moléculas y sólidos cristalinos, así como; propiedades ópticas y electrónicas en materiales semiconductores [74].

El código consta de subprogramas que están escritos en lenguaje Fortran 90 y se ejecutan en sistema operativo GNU/LINUX, se puede utilizar la interface w2web [72] y se divide en tres tipos de programas; inicialización, ciclo auto-consistente y de cálculo de propiedades. Los archivos para cálculo de propiedades son generados en la parte de inicialización. Los programas auto-consistentes generan archivos necesarios para el cálculo de las propiedades electrónicas y estructurales del compuesto PdH, los resultados son presentados en la primera sección del siguiente capítulo, como cambios de fase, estructura cristalina, densidad de estados y estructura de bandas electrónicos.

Los archivos de inicialización son comandos que nos permiten optimizar nuestra estructura para el Pd e PdH, donde inician los cálculos de convergencia de la energía y se obtienen las propiedades estructurales. Los parámetros estructurales de cada una de las celdas unitarias; módulos de compresibilidad para las diferentes fases cristalinas, volumen, etc., se obtuvieron a través del ajuste a la ecuación de estado de tercer orden de Birch-Murnaghan [75].

Esta ecuación de estado, presenta una relación entre el volumen y la presión hidrostática, independiente de la temperatura, que corresponde a un estudio en el estado base del elemento. La ecuación de estado tiene la forma siguiente:

$$P(V) = \frac{3}{2}B_0 \left(\eta^{\frac{7}{3}} - \eta^{\frac{5}{3}} \right) \left[1 + \frac{3}{4}(B'_0 - 4) \left(\eta^{\frac{2}{3}} - 1 \right) \right], \quad (23)$$

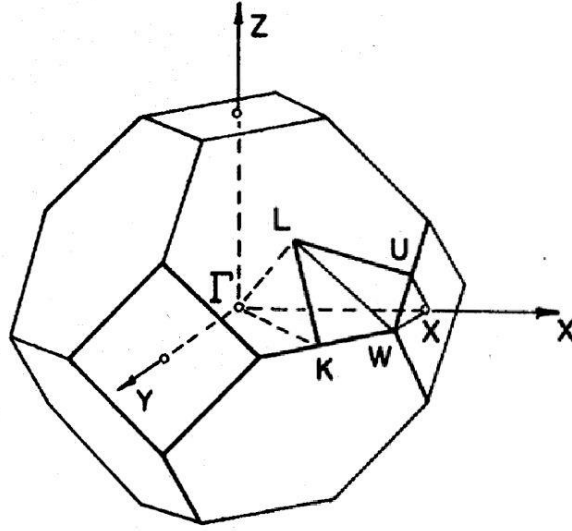


Figura 11. Representación de la primera zona de Brillouin de la celda unitaria fcc.

donde $\eta = \frac{V_0}{V}$, V_0 es el volumen a presión cero, $B_0 = -V \frac{dP}{dV}$ es el módulo de compresibilidad o de volumen, E_0 corresponde a la energía del estado base y $B'_0 = \frac{dB_0}{dP}$. Integrando la ecuación anterior se encuentra la energía interna:

$$E(V) = E_0 + \frac{9B_0V_0}{16} \left[\left(\eta^{\frac{2}{3}} - 1 \right)^3 B'_0 + \left(\eta^{\frac{2}{3}} - 1 \right)^2 \left(6 - 4\eta^{\frac{2}{3}} \right) \right]. \quad (24)$$

Para el cálculo de propiedades electrónicas se tomaron en cuenta los puntos de alta simetría de la primera zona de Brillouin de la estructura fcc-F3m3, Figura 11, debido a que es la estructura con menor energía, la cual se determina por la celda primitiva de la red recíproca en el dominio de frecuencias, o bien, tomando las superficies a la misma distancia entre un elemento de la red y sus vecinos. Dentro de la primera zona de Brillouin existe la trayectoria W-L-Γ-X-W-K o zona irreducible de Brillouin (Figura 11).

En el presente trabajo se consideró para los cálculos realizados, un valor para la convergencia de la energía menor a 10^{-5} Ry, incluyendo la interacción spin-orbita, cuyo comando es: **run_lapw -cc 0.00001 -so**

Una vez terminado el proceso, se inician los cálculos con el código Elk para las propiedades superconductoras del Pd y PdH.

Código ELK

Fue escrito inicialmente por Karl-Franzens-Universität Graz en el año 2002 para formar una red de Investigación y formación académica para la comunidad científica de la unión europea (UE), *“El código está diseñado lo más simple posible para que nuevos desarrollos en el campo del DFT puedan integrarse de forma rápida y segura”* [73].

Es muy similar al programa Wien2k, consta de subprogramas que están escritos en lenguaje Fortran 95 que se ejecutan en sistema operativo LINUX y que puede calcular estructura, optimizaciones, simetría y magnetismo.

Para iniciar un cálculo se escribe un archivo **elk.in** generado en una carpeta particular donde se va a trabajar, este archivo consta de tres elementos; **Species Files**, **Input Blocks** y los **tasks**.

En el primer elemento se consideran las propiedades del elemento o compuesto cristalino en estudio, como el número atómico, coordenadas, geometría, etc., de esta manera, el programa reconoce el elemento y considera sus principales características de una carpeta llamada **species File**, donde se encuentran todos los elementos químicos.

Una vez determinado éste primer paso, se asignan los comandos que se encuentran en la sección **Input Blocks**, con ellos se le asignan al proceso de cálculo, las herramientas, escalas, formulas y tamaño de aproximación que el programa utiliza para determinar el cálculo de las propiedades de los elementos o compuestos, los cuales se encuentran ordenados alfabéticamente.

Uno de estos comandos dentro de los **Input Blocks**, es la orden **Task**, en la cual se asignan números a los distintos cálculos específicos como densidad de estados, optimizaciones, estructura de bandas, cálculo de propiedades fonónicas, magnéticas y gráficas, las órdenes están numeradas y se apoyan en los **Input Bloks** para llevarse a cabo.

Los **Task** generan archivos de salida **CASE.OUT** donde guardan los datos y resultados de la tarea realizada, es importante aclarar que no todos los **Task** generan archivos de salida, por lo cual, si la herramienta o comando del **Input Blocks** no es el adecuado, la orden **Task** no genera un **ARCHIVO.OUT**. El comando para iniciar el cálculo es: **/opt/elk-3.0.18/src/elk**

Con el código Elk se pueden realizar cálculos de fuerzas y fonones de los materiales y acoplar las ecuaciones de Bogoliubov-de-Gennes para el cálculo de las propiedades superconductoras como la densidad de estados fonónicos y la constante de acoplamiento electrón-fonón (λ_{ef}), para obtener la temperatura crítica T_c de materiales [76], al resolver numéricamente la función de Eliashberg $\alpha^2(\omega)F(\omega)$ [77].

Es importante mencionar que los cálculos de estas propiedades superconductoras requieren notablemente más tiempo con respecto a las propiedades electrónicas y estructurales.

Otra propiedad que puede calcular el código ELK, son las excitaciones magnéticas, con la Teoría del funcional de la densidad de respuesta lineal dependiente del tiempo o LRTDDFT (*linear response time dependent density functional theory*) [78, 79]. Este algoritmo permite determinar las fluctuaciones de espín en los materiales gracias a las variaciones de la susceptibilidad magnética, producida por los espines de los electrones y los relaciona con los tiempos de vida de los magnones en fases complejas.

El formalismo para calcular la susceptibilidad magnética generalizada χ , la podemos resumir en dos pasos: Primero se considera la susceptibilidad de Kohn-Sham dada por la siguiente ecuación;

$$\chi_{KS}^{\pm}(x, x', \omega) = 2 \sum_{km} \left(f_k^{\uparrow\downarrow} - f_m^{\uparrow\downarrow} \right) \frac{\phi_k^{\uparrow\downarrow}(x)^* \phi_m^{\uparrow\downarrow}(x) \phi_m^{\uparrow\downarrow}(x')^* \phi_k^{\uparrow\downarrow}(x')}{\omega + \varepsilon_k^{\uparrow\downarrow} - \varepsilon_m^{\uparrow\downarrow} + i0^+}, \quad (25)$$

donde las $\varepsilon_k^{\uparrow\downarrow}$ y $\varepsilon_m^{\uparrow\downarrow}$, son las energías correspondientes a las funciones $f_k^{\uparrow\downarrow}$ y $f_m^{\uparrow\downarrow}$, respectivamente, que representan distribuciones tipo Fermi-Dirac, las $\phi_k^{\uparrow\downarrow}$ y $\phi_m^{\uparrow\downarrow}$, son las funciones propias de la ecuación de Kohn-Sham [79].

El segundo paso consiste en encontrar la densidad de magnetización inducida introduciendo la susceptibilidad de Kohn-Sham, la cual está en función del potencial de intercambio y correlación:

$$\chi^{\pm}(x, x', \omega) = \chi_{KS}^{\pm}(x, x', \omega) + \int dx_1 \chi_{KS}^{\pm}(x, x_1, \omega) K_{xc}(x_1) \chi^{\pm}(x, x', \omega). \quad (26)$$

La relación anterior es conocida como la ecuación de susceptibilidad de Dyson [79], donde la energía de intercambio y correlación está dada por:

$$K_{xc}^{ij}[\langle \hat{\sigma}(x) \rangle](x, x', t - t') = \frac{\delta v_{xc}^i(x, t)}{\delta n^j(x', t')}. \quad (27)$$

De esta manera el código Elk puede determinar la constante de acoplamiento entre electrones y paramagnones λ_{sf} que depende de la susceptibilidad magnética χ , α caracteriza la estructura de bandas, I es el factor de Stoner que mide la correlación de la fuerza de intercambio entre los espines de los electrones por la Ec. 28 [80]:

$$\lambda_{sf} = \frac{\alpha}{1 - \chi I}. \quad (28)$$

Por otro lado, la Ec. 29 puede definirse como [56]:

$$\lambda_{sf} = \frac{\alpha}{1 - IN(0)}, \quad (29)$$

Lo cual significa que la susceptibilidad magnética χ es proporcional a la densidad de estados $N(0)$ [81]. El factor de Stoner I crea la diferencia o desdoblamiento en la estructura de bandas electrónicas y puede ser calculado mediante la siguiente relación [56]:

$$I = N(0)^{-1} - \frac{2d^2E}{dm^2}. \quad (30)$$

Un valor de $IN(0) = 0.93$ es reportada por Takesawa et al [21] para el elemento Pd y es presentado en la Figura 12 junto con el valor de distintos elementos químicos. En materiales paramagnéticos, el valor de $IN(0)$ se encuentra entre cero y uno, lo que implica un valor de λ_{sf} alto con respecto a un material diamagnético. Esto significa que si un material es diamagnético ($IN(0)$ negativo), el valor de λ_{sf} disminuye, beneficiando así al fenómeno superconductor, lo cual es consistente con los resultados reportados en la literatura.

Por otro lado, si el material presenta propiedades ferromagnéticas, entonces $IN(0)$ es mayor a 1, lo que repercute en una constante λ_{sf} negativa.

El cálculo alternativo al código Elk para el acoplamiento electrón-paramagnón en este trabajo, es similar al presentado por Bose [82] y Takezawa *et al.*, [21]. Las fluctuaciones de espín, que determinan la susceptibilidad χ permiten obtener el valor del calor específico electrónico γ_c del material calculado por Double *et al.*, [20] mediante la relación [56]:

$$\gamma_c = \frac{k_B^2}{4\pi\hbar\gamma c} \ln(1 + c\chi q_u^2), \quad (31)$$

donde $\hbar\gamma = 2.1 k_B^2 meV^{-1}$, q_u^2 es el vector de onda en la red recíproca y $c = 900 k_B^2 A^2 meV$. El valor γ_c puede ser sustituido en la siguiente relación del calor específico electrónico derivado de la estructura de bandas:

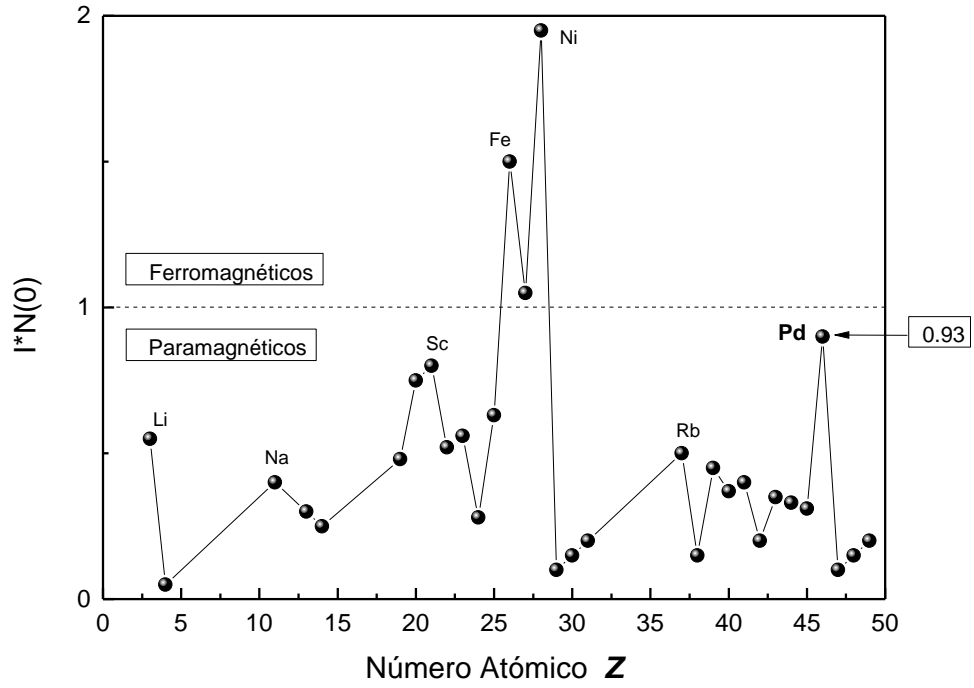


Figura 12. Representación gráfica del parámetro $IN(0)$ vs Z , para diferentes elementos.

$$\gamma_c = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 N^*(0), \quad (32)$$

donde $N^*(0)$ es la densidad de estados a nivel de Fermi considerando los acoplamientos totales de la red cristalina y los electrones, es decir:

$$N^*(0) = N(0)(1 + \lambda). \quad (33)$$

Donde λ es el acoplamiento total de la red cristalina con los electrones, determinando así el valor de la constante de acoplamiento electrón-paramagnón λ_{sf} .

$$\lambda_{sf} = \lambda - \lambda_{ef}. \quad (34)$$

Capítulo 3: Resultados

Los resultados se presentan en tres partes; la primera corresponde a las propiedades estructurales del PdH, como estructura cristalina, transición de fase y dureza del material. En la segunda se determinan las propiedades electrónicas, como la estructura de bandas, la densidad de estado electrónico (DEE) y calor específico electrónico. Finalmente, la tercera parte corresponde a las propiedades superconductoras del Pd e PdH, como la densidad de estados fonónicos, acoplamiento electrón-fonón, electrón-paramagnón y el cálculo de su temperatura crítica.

Propiedades Estructurales del PdH

Se examinan seis estructuras cristalinas hipotéticas: la Fm3m, Pm3m, P4/nmm, I4m2, Cmmm y P63/mmc. Para las primeras dos, el número de puntos \vec{k} utilizados en la primera zona de Brillouin para las estructuras cúbicas, fue de 3,375 ($15 \times 15 \times 15$) con una cantidad de 288 puntos \vec{k} en la zona irreducible, mientras que para las estructuras; P4/nmm, I4m2, Cmmm y P63/mmc, fue 3,610 ($19 \times 19 \times 10$), que corresponden a 240 en la zona irreducible. Los cálculos se hicieron escalar relativista y completamente relativista.

Los resultados de ambas aproximaciones son presentados en la Tabla 2, que contiene los valores del parámetro de red óptimo, el volumen por átomo y la dureza del material. Podemos apreciar que los resultados de las propiedades estructurales, como el parámetro de red, volumen y dureza, son muy parecidos para los dos cálculos de la energía que fueron utilizados en este trabajo: La primera es la escalar relativista (que considera el termino de Darwin y la corrección masa-velocidad), se etiquetará como “GGA” y la segunda es la corrección completamente relativista (considera el termino de Darwin, la corrección masa-velocidad y la interacción espín-orbita) cuya etiqueta será “GGA+SO”.

Tabla 2. Valores de los parámetros de red del PdH, para la estructura cristalina fcc-F3m3.

	$a(\text{\AA})$	$V(\text{ua}^3)$	$B_0(\text{GPa})$	B'_0
GGA	4.135	119.271	174.841	4.825
GGA+SO	4.136	119.427	175.315	4.742

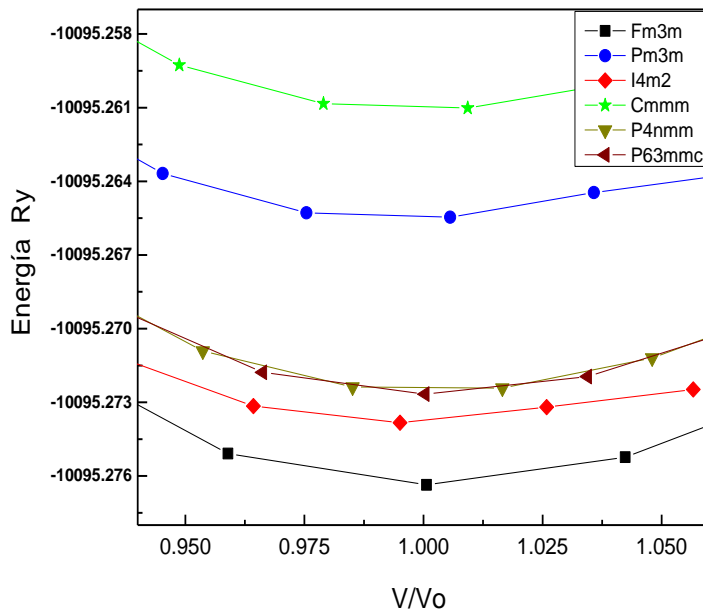


Figura 13. Energía total del PdH en función de V/V_0 para las diferentes estructuras cristalinas.

La figura 13, no muestra el estado base o de mínima energía del PdH, que se determina al realizar un análisis de la relación entre el volumen normalizado V/V_0 y la energía total del sistema, al obtener y comparar la curva característica para cada estructura.

El parámetro de red encontrado para el Pd es $a = 3.949 \text{ \AA}$, ligeramente por arriba de los valores experimentales (ver Tabla 3). Para el PdH se obtuvo un valor del parámetro de red $a = 4.136 \text{ \AA}$ para la estructura fcc-Fm3m, también ligeramente por arriba de los valores encontrados en la literatura.

Tabla 3.- Parámetros de red en estructuras cristalinas fcc del Pd y F3m3 del PdH.

	$a[\text{\AA}]$ Teórico	$a[\text{\AA}]$ Experimental	<i>Diferencia</i> [%]
Pd	3.949	$3.89^{b,c}$	1.5
		3.88^a	1.8
PdH	4.136	$4.07^{b,c}$	1.6

a. Ref. [20], b. Ref. [80], c. Ref. [81].

Transiciones de fase del PdH

Con el fin de determinar si hay una transición de fase en la estructura cristalina con el aumento de la presión hidrostática, analizamos las intersecciones de las curvas de energía libre de Gibbs vs presión, (Figura 14).

Se definen las diferencias de energía de Gibbs con respecto a la energía de Gibbs del estado base, en este caso la relacionada con la estructura Fm3m, $\Delta G_x - \Delta G_{Fm3m}$ donde $x =$ Pm3m-Fm3m, I4m2-Fm3m, Cmmm-Fm3m, P4nmm-Fm3m y P63mmc-Fm3m.

Se puede apreciar que ninguna curva cruza la horizontal, cuando $G - G_0$ es cero, por lo cual, podemos asegurar que no hay transiciones de fase entre las estructuras cúbicas cristalinas y la estructura base Fm3m, en un rango de 0 a 100 GPa.

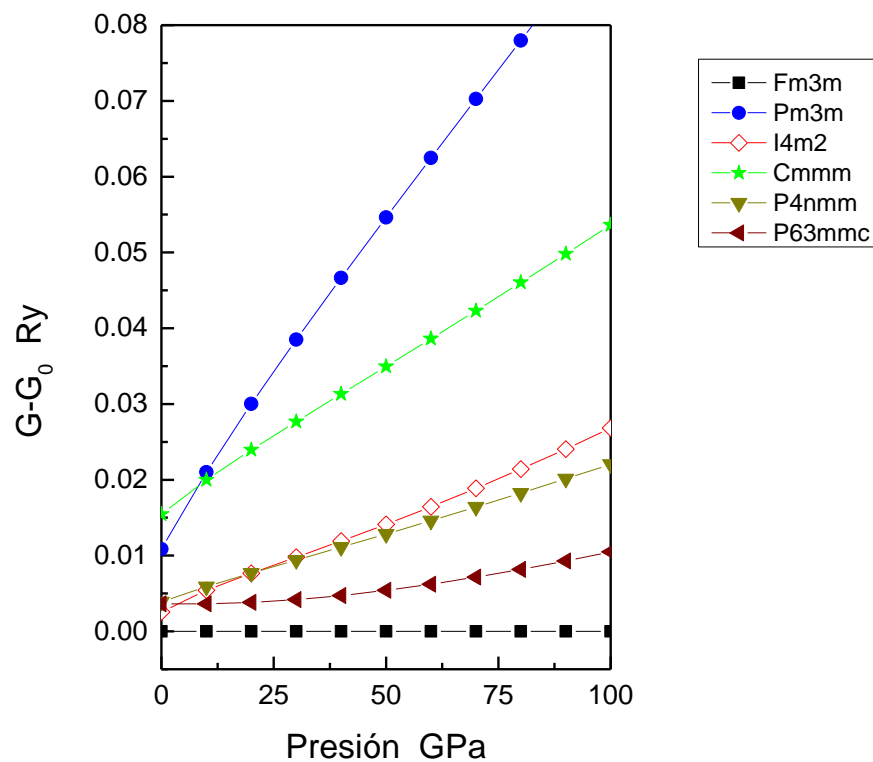


Figura 14. Relación de diferencias de energía de Gibbs vs presión.

Propiedades electrónicas del PdH

En la Figura 15, se presentan los resultados de la estructura de bandas electrónicas, para el Pd (línea discontinua) e PdH (línea continua), con la finalidad de observar la contribución del hidrógeno absorbido. La energía de Fermi se encuentra en el origen.

Como se puede apreciar las dos estructuras presentan un carácter metálico. Sin embargo, la consecuencia de absorber hidrógeno intersticialmente por parte del Pd, provoca que las bandas con poca dispersión cercanas al nivel de Fermi se alejen de él. En el caso del Pd el mínimo se encuentra en -7 eV, por debajo del nivel de Fermi, mientras que el PdH se encuentra en -9.7 eV. Por un lado, se observan una menor cantidad de bandas cerca del nivel de Fermi y las bandas que cruzan el nivel de Fermi se ven desplazadas.

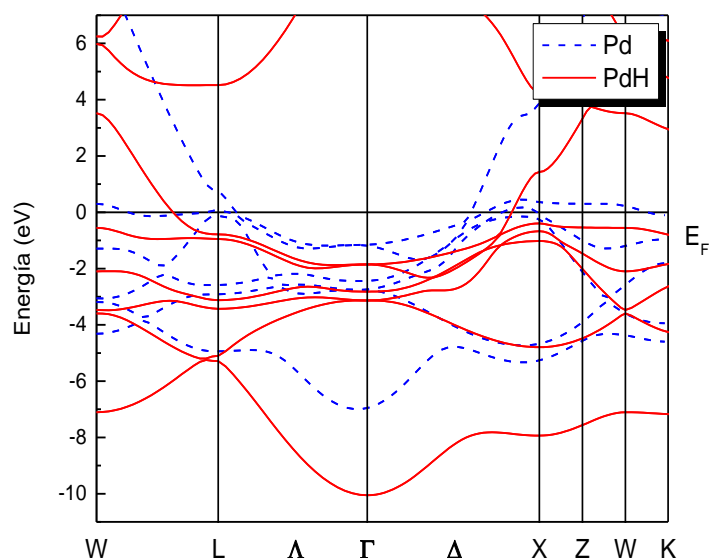


Figura 15. Estructura electrónica de bandas del Pd (línea discontinua) e PdH (línea continua). El nivel de Fermi se encuentra en el origen.

Por otro lado, la densidad de estados electrónicos (DEE) es una consecuencia directa de la estructura de bandas, describe un sistema electrónico asociado a un intervalo de energía y determina así, el tipo de comportamiento del material. En un sólido está determinado por los valores de sus vectores de onda \vec{k} en el espacio recíproco de la primera zona de Brillouin.

Densidad de estados electrónicos

Los resultados para la densidad de estados electrónicos se presentan en la Figura 16, donde se grafica la DDE vs energía en unidades de eV. El paquete Wien2k realiza un cálculo de la DDE mediante el comando **x tetra**, utilizando el método modificado de tetraedros de Blöch [83].

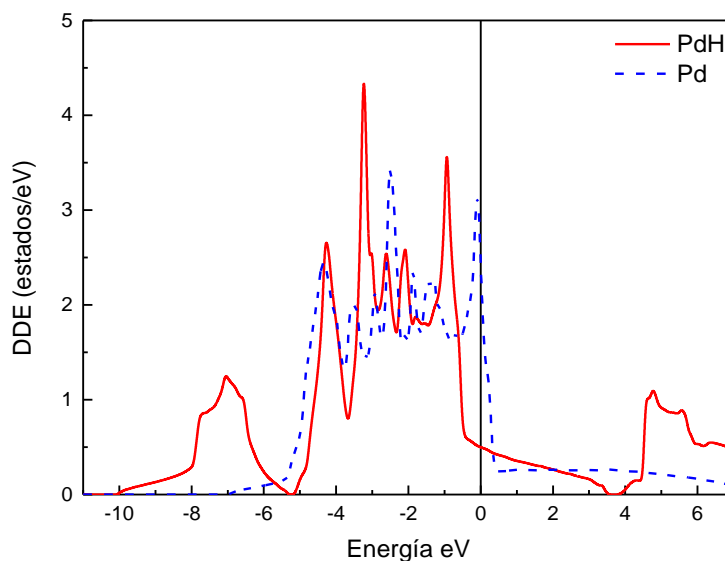


Figura 16. Densidad de estados del Pd (línea discontinua) e PdH (línea continua).

En esta Figura podemos ver la DDE total del Pd (línea discontinua) e PdH (línea continua), la mayoría de los estados cercanos al nivel de Fermi son de los orbitales *d*. En ambos casos se muestra un carácter metálico.

Al agregar hidrógeno, el nivel de estados a nivel de Fermi desciende modificando así, el valor de la resistencia interna del material, lo que permite encontrar una relación entre la conductividad eléctrica y la cantidad de hidrógeno absorbido, este fenómeno se ha observado y reportado experimentalmente [84, 85]. Los resultados de la densidad de estados a nivel de Fermi se presentan en la Tabla 4 y son contrastados con los reportados en la literatura.

Tabla 4. Densidad de Estados a nivel de Fermi para el Pd e PdH [estados/eV].

	Aquí	Teórico
Pd	2.46	2.43 ^b 2.44 ^a
PdH	0.50	

a. Ref. [21]. b. Ref. [82].

Calor específico electrónico

En la tabla 5 se presentan los valores de los calores específicos electrónicos γ_c calculados en el presente trabajo. El calor específico electrónico encontrado fue $\gamma_c = 8.02 \left(\frac{mJ}{molK}\right)$ para el Pd y $\gamma_c = 3.02 \left(\frac{mJ}{molK}\right)$ para el PdH, el reportado experimentalmente para el Pd es: $\gamma_c = 9.42 \left(\frac{mJ}{molK}\right)$ [86, 87] y para el PdH es: $\gamma_c = 1.17 \left(\frac{mJ}{molK}\right)$.

Tabla 5.- Valor del calor específico electrónico $\left[\frac{mJ}{molK}\right]$ del Pd y el PdH.

	γ_c Aquí	γ_c Experimental	Diferencia [%]
Pd	8.02	9.42 ^{a,b}	-14.9
PdH	3.02	1.17 ^c	158.1

a. Ref. [86, 87] . b. Ref. [85] . c. Ref. [86].

Propiedades superconductoras de PdH

Las características superconductoras y las fluctuaciones de espín del Pd e PdH, se obtienen al resolver numéricamente las ecuaciones de Eliashberg con el código Elk. Primero se presenta la densidad de estados fonónicos, la constante de acoplamiento electrón-fonón λ_{ef} para ambos materiales y se determina la temperatura crítica T_c con la ecuación de Allen-Dynes [11]. Posteriormente se obtiene el acoplamiento electrón-paramagnón λ_{sf} debido a la contribución de las fluctuaciones de espín en el material.

Este último se realiza por un lado, con ayuda del código Elk y por otro, con el valor del calor específico electrónico, calculado en este trabajo. Finalmente, la temperatura crítica por la ecuación de McMillan, modificada por Mazin *et al*, [56] y el cálculo de la temperatura crítica mediante la frecuencia óptima de la red cristalina, llamada derivada funcional [31].

Densidad de estados fonónicos

La densidad de estados fonónicos muestra las variaciones de la energía con respecto al desplazamiento de los átomos en sus posiciones de equilibrio, la cual se representa por una gráfica muy parecida a la densidad de estados electrónicos (Figura 15). Para determinar la densidad de estados fonónicos y la constante de acoplamiento electrón-fonón λ_{ef} se resuelve la ecuación de densidad espectral o función de Eliashberg: Ec. 10. Los valores que se obtienen son presentados en la Figura 17. Estos resultados son consistentes con los reportados por Takewasa *et al.*, [21] para el Pd.

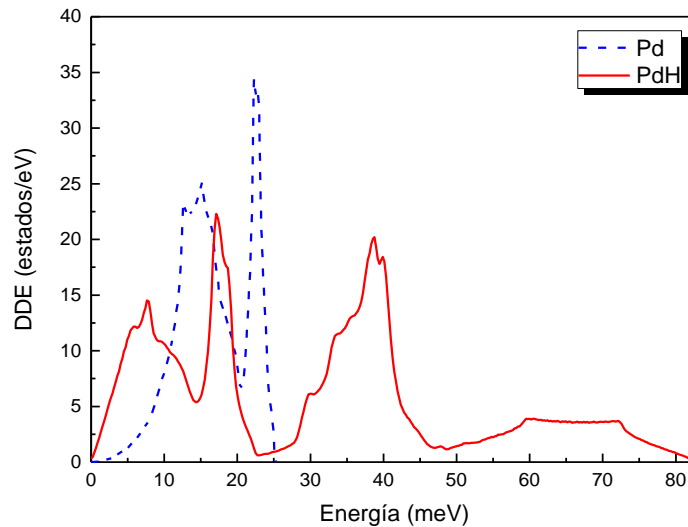


Figura 17.- Densidad de estados de fonones para el Pd en azul (línea discontinua) e PdH (línea continua).

Como se puede apreciar en la Figura 17, la densidad de estados fonónicos en el Pd (línea discontinua) tiene menor presencia que en el PdH (línea continua), esto puede reforzar la idea sobre el H, que al situarse en los intersticios entre los átomos de Pd, le permite

obtener una mayor distribución de estados fonónicos en un rango de los 0 - 85 meV, mientras que el Pd solo tiene estados fonónicos en el rango de los 0 y 25 meV.

Constante de acoplamiento electrón-fonón

El cálculo del acoplamiento electrón-fonón λ_{ef} es realizado por el código Elk, con ayuda de la Ec. 11. Los valores para el Pd e PdH se presentan en la Figura 17 y son contrastados con valores reportados en la literatura en la Tabla 6.

Tabla 6. Valor del acoplamiento electrón-fonón del Pd y el PdH por el código Elk.

	λ_{ef} Aquí	λ_{ef} Teórico	<i>Diferencia</i> [%]
Pd	0.25	0.377 ^a	-33.7
		0.357 ^c	-30.0
PdH	2.12	1.55 ^b	36.8

a. Ref. [21], b. Ref. [51], c. Ref. [82] .

En el caso del Pd se puede identificar un valor de $\lambda_{ef} = 0.25$, relativamente bajo comparado con los reportados en otros cálculos teóricos lo que resulta determinante para la nula superconductividad observada en el Pd, en contraste, el PdH presenta un valor de $\lambda_{ef} = 2.12$ considerablemente mayor a los reportados en la literatura, lo cual favorece la aparición del fenómeno superconductor.

En la Figura 18, la relación $\alpha^2(\omega)F(\omega)$ contra energía en meV, nos muestra la dependencia del acoplamiento electrón-fonón $\alpha^2(\omega)F(\omega)$ con la distribución de frecuencias ω . Se aprecia un área notablemente menor en el caso del Pd (línea discontinua), lo anterior repercute en el acoplamiento electrón-fonón, debido a que el área bajo la curva representa la constante λ_{ef} dada por la Ec. 11.

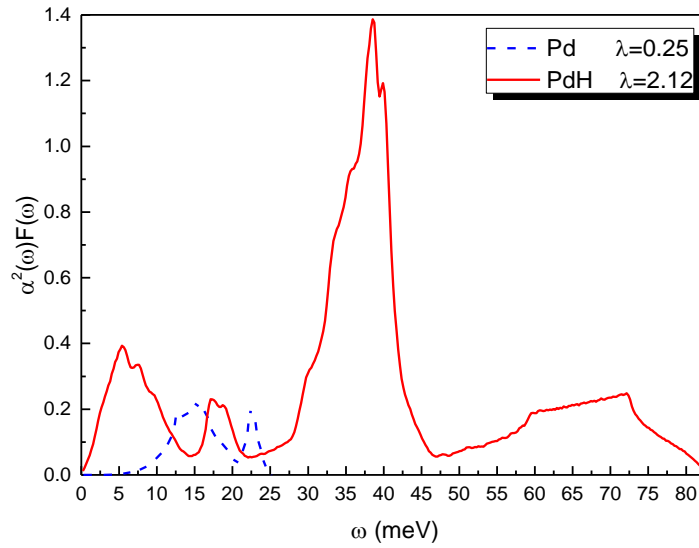


Figura 18.- Acoplamiento y distribuciones de frecuencias de los estados fonónicos vs energía para el Pd (azul-línea discontinua) y PdH (rojo-línea continua).

Cálculo de la Temperatura crítica

Una vez determinado el valor de la constante de acoplamiento electrón-fonón, se determina la constante μ^* que representa el potencial de repulsión de Coulomb entre los electrones del material superconductor, para nuestro cálculo, consideramos $\mu^* = 0.15$, valor ya determinado en la literatura para elementos de metales de transición [73].

Con los parámetros λ_{ef} , ω_{ln} y μ^* dados por las ecuaciones 11, 12 y 13 respectivamente, se puede determinar la temperatura crítica del material utilizando la fórmula de Allen-Dynes [11] que es una solución analítica de las ecuaciones Linealizadas de Eliashberg y se representa por:

$$T_c = \frac{\omega_{ln}}{1.2} \exp \left[-\frac{1.04(1 + \lambda_{ef})}{\lambda_{ef} - \mu^*(1 + 0.62\lambda_{ef})} \right]. \quad (35)$$

Los resultados para el cálculo de esta temperatura crítica se expresan en la Tabla 7 y son contrastados con los encontrados en la literatura.

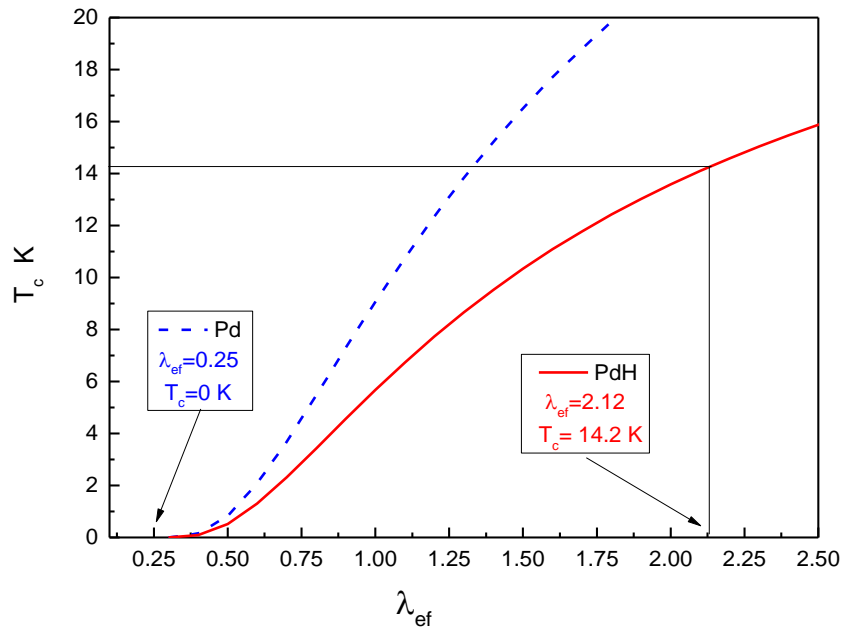


Figura 19. Gráfica de la relación T_c vs λ_{ef} para el Pd (línea discontinua) y PdH (línea continua).

La Figura 19 presenta la dependencia de la temperatura crítica con la constante de acoplamiento electrón-fonón λ_{ef} . Se puede observar que a mayor valor de λ_{ef} , mayor temperatura crítica observada en ambos casos, para el Pd (línea discontinua) la constante de acoplamiento $\lambda_{ef} = 0.25$ es un valor muy pequeño que representa una superconductividad nula, incluso con los valores encontrados en las referencias de la Tabla 6, no son lo suficientemente grandes para favorecer la formación de pares de Cooper.

Tabla 7.- Valores de las temperaturas críticas [K] para el Pd y el PdH.

	Aquí	Teórico	Experimental	<i>Diferencia</i> [%]
Pd	-----	0.51 ^a	-----	---
PdH	14.2	47 ^c	9 ^b	57.8

a. Ref. [21]. b. Ref. [24]. c. Ref. [51].

Esto significa que independientemente de las fluctuaciones de espín que presente, el Pd no presenta el fenómeno superconductor a presión normal. Para el PdH (línea continua) se presenta una temperatura crítica de 14.2 K, con una $\lambda_{ef} = 2.12$, la cual está en un rango del 57.8% mayor con respecto al valor observado experimentalmente de 9 K [24].

Contribución de las fluctuaciones de espín en la temperatura crítica

El efecto de las contribuciones de las fluctuaciones de espín a la temperatura crítica de los materiales se determina mediante la fórmula de McMillan, modificada por Mazin et al [56]:

$$T_c^{sf} = \frac{\omega_{ln}}{1.2} \exp \left[-\frac{1.02(1 + \lambda_{ef} + \lambda_{sf})}{\lambda_{ef} - \lambda_{sf} - \mu^*[1 + 0.54(\lambda_{ef} + \lambda_{sf})]} \right], \quad (36)$$

donde λ_{sf} es la constante de acoplamiento electrón-paramagnón, que como sabemos depende del comportamiento magnético del material y la energía de las fluctuaciones de espín.

Utilizando los valores experimentales reportados en la Tabla 5 para el calor específico electrónico γ_c y las ecuaciones 32, 33 y 34, se obtiene un valor para la constante de acoplamiento electrón-paramagnón de $\lambda_{sf} = 0.25$, el cálculo con el código Elk muestra un valor de $\lambda_{sf} = 0.232$ que difiere del reportado experimentalmente por Takezawa *et al.*, [21] en solo -1.3 %.

Tabla 8.- Valores del acoplamiento electrón-paramagnón (λ_{sf}) del Pd y el PdH.

	Aquí	Elk	Teórico	Diferencia [%]
Pd	0.25	0.232	0.235 ^a	-1.3
			0.256 ^b	-9.4
PdH	---	0.139	---	

a. Ref. [21] . b. Ref. [82].

Para el PdH la constante de acoplamiento electrón-paramagnón encontrado fue $\lambda_{sf} = 0.139$, el cual es menor al del Pd debido a la estabilidad electrónica en la red

consecuencia del hidrógeno absorbido intersticialmente, los resultados para el Pd y PdH, son presentados en la Tabla 8.

Una vez determinadas las constantes de acoplamiento electrón-paramagnón, calculamos el valor de la temperatura crítica del Pd e PdH por la ecuación de McMillan modificada por Mazin (Ec. 36), cuyos resultados se muestran en la Tabla 9.

Tabla 9.- Valor de la temperatura crítica ($T_c [K]$) para el Pd y PdH considerando el efecto de los paramagnones. No observado (NO)

	Aquí	Teórico	Experimental	Diferencia [%]
Pd	NO	NO ^a	NO	---
PdH	11	NO	9 ^b	22.2

a. Ref. [21] . b. Ref. [24].

Como podemos apreciar en la Tabla 9, no se encuentra una T_c para el Pd, pero si una para el PdH de $T_c = 14.2 K$, considerando únicamente el acoplamiento electrón-fonón. Si es considerado el acoplamiento electrón-paramagnón, se obtiene una T_c nula para el Pd y una $T_c = 11 K$ para el PdH, el cual es un valor más cercano al reportado experimentalmente, solo 22.2 % de diferencia.

Esto significa que la influencia de los paramagnones en el PdH si debilita el efecto superconductor disminuyendo la temperatura crítica del material aproximadamente en 3.2 K.

En la figura 20 se muestra la dependencia de la temperatura crítica T_c con respecto a la constante de acoplamiento electrón-paramagnón λ_{sf} . Como podemos ver, a menor valor de la constante de acoplamiento, mayor temperatura crítica. Esto significa que la única posibilidad del Pd (línea discontinua) sea superconductor, es para una constante de acoplamiento $\lambda_{sf} < 0$.

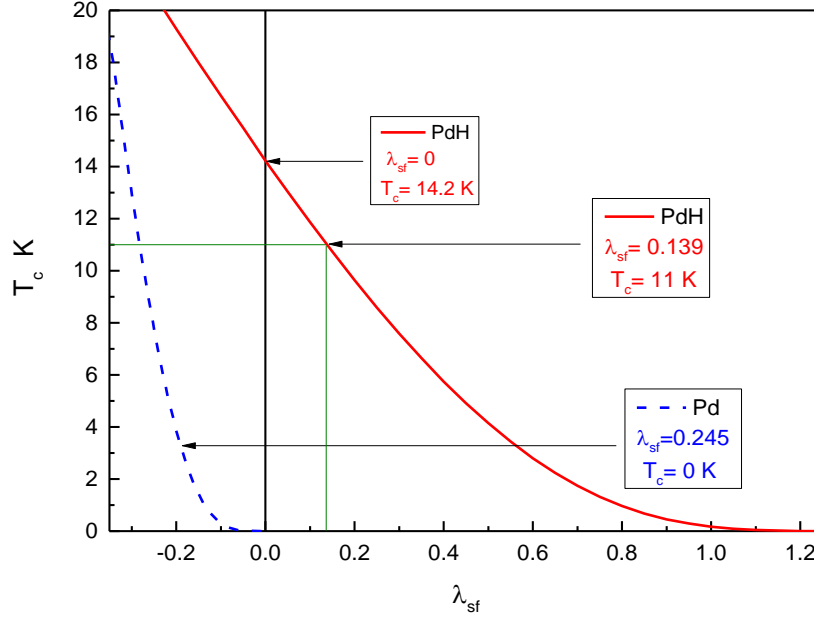


Figura 20. Gráfica de la relación T_c vs λ_{sf} para el elemento Pd (azul-línea discontinua) y el compuesto PdH (rojo-línea continua).

Derivada Funcional de la T_c

La utilidad de un superconductor depende de que tan elevada sea su temperatura crítica. Una forma de obtener de manera cualitativa información acerca del acoplamiento que favorece la superconductividad es a través de la derivada funcional y las ecuaciones de Eliashberg mediante la siguiente relación [31]:

$$\Delta T_c = \int_0^{\infty} \frac{\delta T_c}{\delta \alpha^2 F(\omega)} \Delta \alpha^2 F(\omega). \quad (37)$$

Al resolver la ecuación encontramos la gráfica de la relación $\frac{\delta T_c}{\delta \alpha^2 F(\omega)}$ vs ω , de donde podemos evaluar la efectividad de los fonones a diferentes frecuencias y cuál podría ser la T_c óptima del material.

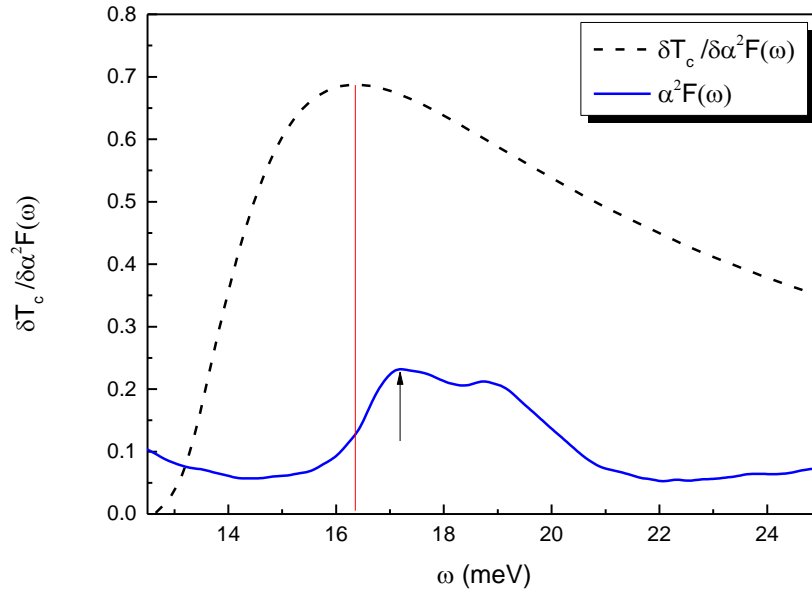


Figura 21.- Gráfica de la relación $\frac{\delta T_c}{\delta \alpha^2 F(\omega)}$ vs ω (línea discontinua) comparada con la gráfica $\alpha^2 F(\omega)$ (línea continua) para el PdH.

Podemos obtener mucha información si conocemos el comportamiento de la derivada funcional $(\delta T_c)/(\delta \alpha^2 F(\omega))$, estos cambios están fuertemente relacionados con la estructura electrónica de bandas, los fonones y la interacción entre éstos.

Introducir impurezas, como en el caso del PdH, modifica todas sus propiedades. El comportamiento de la derivada funcional nos puede dar indicios de cómo diseñar un material superconductor. Como se puede ver en la Figura 21, la derivada funcional crece y alcanza un máximo, posteriormente desciende a cero. Debido a que la derivada funcional es positiva hasta 16.38 meV , en esta sección todos los fonones contribuyen a la formación de pares de Cooper.

Sin embargo, podemos ver qué la curva no es constante, esto implica que no todos los fonones tienen la misma participación, el máximo nos indica la existencia de un fonón óptimo, que corresponde al que más contribuye en la T_c .

De aquí se puede concluir qué los superconductores tienen un fonón en particular que facilita las características del material superconductor. La forma como determina la temperatura crítica se expresa en la siguiente ecuación:

$$\omega_{opt} = Ak_B T_c, \quad (38)$$

donde A es una constante, cuyos valores para superconductores convencionales está en el rango de 7-8 [31].

La temperatura óptima del compuesto PdH de 9.95 K para una energía de 16.38 meV . Este valor de la temperatura crítica tiene una diferencia del 10.6 % con respecto al valor reportado experimentalmente que es de 9 K [24].

Conclusiones

El cálculo de las propiedades estructurales del PdH en su estructura cristalina base fcc-Fm3m y para el Pd por las aproximaciones GGA y GGA+SO arroja resultados muy similares.

El módulo de compresibilidad del PdH es $B_0 = 175.315$ GPa, por lo cual es un material relativamente blando, ver Tabla 2.

El parámetro de red del Pd es $a = 3.949$ Å, mientras que para el PdH es $a = 4.136$ Å, los cuales son ligeramente altos comparados con la literatura y arrojan una diferencia porcentual del 1.5% y 1.6 % respectivamente, ver Tabla 3.

En la Figura 14, se observa que no hay transiciones de fase estructural en el PdH hasta los 100 GPa.

La estructura de bandas (Fig. 15) del PdH muestra un mínimo en 10 eV por debajo del nivel de Fermi, mientras que en el Pd está en 7 eV. Esta diferencia es debido a la participación de los orbitales s del hidrógeno que se encuentran en el rango de $-10 - 5.3$ eV.

La densidad de estados a nivel de Fermi en el PdH (Figura 16) baja considerablemente, lo cual es consistente con lo observado en la estructura de bandas electrónicas, generando un aumento en la resistencia eléctrica del material, lo cual se ha observado experimentalmente [85].

La densidad de estados encontrada en este trabajo para el PdH es $N(0) = 0.50$ estados/eV, mientras que para Pd es $N(0) = 2.46$ estados/eV, el cual difiere en 1 % con respecto al valor reportado experimentalmente, ver Tabla 4.

El valor del calor específico electrónico encontrado en este trabajo (ver Tabla 5) es $\gamma_c = 8.02$ (mJ/Kmol) para el Pd y $\gamma_c = 3.02$ (mJ/molK) para el PdH, los cuales difieren 14.9% y 158.1 % de los reportados experimentalmente.

La densidad de estados fonónicos del Pd está considerablemente más localizada ($0 - 25$ meV) que la del PdH ($0 - 85$ meV), ver Figura 17. Esto significa que existen un mayor número de frecuencias en la red cristalina del PdH favoreciendo al acoplamiento con los electrones.

La constante de acoplamiento electrón-fonón del PdH $\lambda_{ef} = 2.12$ es notablemente mayor con respecto a la del Pd de $\lambda_{ef} = 0.25$, esto debido al hidrógeno absorbido

intersticialmente, lo cual hace posible la aparición del fenómeno superconductor, ver Tabla 6.

De la Figura 19 podemos concluir que la constante de acoplamiento electrón-fonón es muy débil en el Pd, por lo cual, no presenta propiedades superconductoras a presión ambiente, en acuerdo con resultados experimentales, si λ_{ef} resultara mayor, habría superconductividad en el Pd.

El valor de la constante de acoplamiento electrón-paramagnón encontrada para el Pd con los valores del calor específico y densidad de estados reportados en las Tablas 4 y 5 muestran que: La constante electrón-paramagnón para el Pd es de $\lambda_{sf} = 0.25$, que difiere un 6.4 % con respecto a la reportada en la literatura, mientras que el mismo valor encontrado por el código Elk es $\lambda_{sf} = 0.232$, el cual difiere en -1.3 %, ver Tabla 8.

Para el PdH, la constante electrón-paramagnón es $\lambda_{sf} = 0.139$, menor a la del Pd. Esto muestra que la presencia del hidrógeno debilita las fluctuaciones de espín, ver Tabla 8.

El valor de la T_c encontrada para el PdH es 14.2 K, considerando únicamente la interacción electrón-fonón, es decir, sin considerar las fluctuaciones de espín, al incluirlas, la temperatura crítica disminuye a un valor de 11 K, valor muy cercano al reportado en la literatura de, 9 K y difiere en un 22.2 %, ver Tabla 9.

De la figura 20 podemos concluir que un aumento en la constante de acoplamiento electrón-paramagnón λ_{sf} reduce el valor de la T_c para el PdH. En el caso del Pd, la única posibilidad de una aparición de una temperatura crítica T_c ocurra es si la λ_{sf} es negativa.

Gracias al método de la derivada funcional podemos determinar el valor de la frecuencia óptima que contribuye al valor máximo de la temperatura crítica en el PdH, cuyo valor es 9.95 K para una frecuencia del valor experimental reportado en la literatura, ver Figura 21.

Apéndice I

El Hamiltoniano BCS está dado por la Ec. 2:

$$\hat{H}_{BCS} = \sum_k \varepsilon_k (c_{k,\uparrow}^\dagger c_{k,\uparrow} + c_{k,\downarrow}^\dagger c_{k,\downarrow}) - \sum_{k,k'} V_{k,k'} c_{k',\uparrow}^\dagger c_{-k',\downarrow}^\dagger c_{-k,\downarrow} c_{k,\uparrow}.$$

La función de onda correspondiente se define como:

$$|\psi_{BCS}\rangle = \prod_k (u_k + v_k c_{k,\uparrow}^\dagger c_{-k,\downarrow}^\dagger) |0\rangle,$$

donde

$$\begin{aligned} \langle \psi_{BCS} | \psi_{BCS} \rangle &= \left\langle 0 \left| \prod_k (u_k^* + v_k^* c_{-k,\downarrow} c_{k,\uparrow}) \prod_{k'} (u_{k'} + v_{k'} c_{k',\uparrow}^\dagger c_{-k',\downarrow}^\dagger) \right| 0 \right\rangle, \\ \langle \psi_{BCS} | \psi_{BCS} \rangle &= \prod_k (u_k^2 + v_k^2) = 1. \end{aligned}$$

Por lo que se cumple la relación:

$$u_k^2 + v_k^2 = 1.$$

Si aplicamos la función BCS al operador de creación-aniquilación $c_k^\dagger c_k$ del par de Cooper;

$$\begin{aligned} \langle \psi_{BCS} | c_k^\dagger c_k | \psi_{BCS} \rangle &= \left\langle 0 \left| \prod_{k'} (u_{k'}^* + v_{k'}^* c_{-k',\downarrow} c_{k',\uparrow}) c_k^\dagger c_k \prod_{k''} (u_{k''} + v_{k''} c_{k'',\uparrow}^\dagger c_{-k'',\downarrow}^\dagger) \right| 0 \right\rangle \\ &= v_k^2 \end{aligned}$$

Se obtiene la probabilidad de encontrar el par de Cooper. Para el cálculo de la energía, nos queda de la forma:

$$\begin{aligned} \langle \psi_{BCS} | H_{BCS} | \psi_{BCS} \rangle &= \langle 0 | \prod_q (u_q + v_q c_{-q,\downarrow} c_{q,\uparrow}) \left(\sum_k \varepsilon_k (c_{k,\uparrow}^\dagger c_{k,\uparrow} + c_{-k,\downarrow}^\dagger c_{-k,\downarrow}) \right. \\ &\quad \left. - \sum_{k,k'} V_{kk'} c_{k',\uparrow}^\dagger c_{-k',\downarrow}^\dagger c_{-k,\downarrow} c_{k,\uparrow} \right) \prod_{q'} (u_{q'} + v_{q'} c_{q',\uparrow}^\dagger c_{-q',\downarrow}^\dagger) | 0 \rangle, \\ &= \sum_k \varepsilon_k \langle 0 | v_k^2 c_{-k,\downarrow} c_{k,\uparrow} c_{k,\uparrow}^\dagger c_{k,\uparrow} c_{k,\uparrow}^\dagger c_{-k,\downarrow} | 0 \rangle \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \sum_{\kappa} \varepsilon_{\kappa} \langle 0 | v_{-\kappa}^2 c_{\kappa \downarrow} c_{-\kappa \uparrow} c_{\kappa \downarrow}^+ c_{\kappa \downarrow} c_{-\kappa \uparrow}^+ c_{-\kappa \downarrow}^+ | 0 \rangle \\
& - \sum_{\kappa, \kappa'} V_{\kappa \kappa'} \langle 0 | v_{\kappa} u_{\kappa'} u_{\kappa} v_{\kappa'} c_{-\kappa \downarrow} c_{\kappa \uparrow} c_{\kappa \uparrow}^+ c_{-\kappa \downarrow}^+ c_{-\kappa' \downarrow} c_{\kappa' \uparrow} c_{\kappa' \uparrow}^+ c_{-\kappa' \downarrow}^+ | 0 \rangle,
\end{aligned}$$

Cuya energía se expresa:

$$E_0 = \sum_{\kappa} 2 \varepsilon_{\kappa} v_{\kappa}^2 - \sum_{\kappa, \kappa'} V_{\kappa \kappa'} u_{\kappa} u_{\kappa'} v_{\kappa'}.$$

Imponemos la condición:

$$\frac{\delta E_0}{\delta v_{\kappa}} = 0.$$

Entonces:

$$2\varepsilon_{\kappa} u_{\kappa} v_{\kappa} - (u_{\kappa}^2 - v_{\kappa}^2) \sum_{\kappa'} V_{\kappa \kappa'} u_{\kappa'} v_{\kappa'} = 0.$$

Definimos la brecha como:

$$\Delta_{\kappa} \equiv \sum_{\kappa'} V_{\kappa \kappa'} u_{\kappa'} v_{\kappa'}.$$

Redefinimos u_{κ} y v_{κ} :

$$u_{\kappa} = \left(\frac{1}{2} - x_{\kappa} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad v_{\kappa} = \left(\frac{1}{2} + x_{\kappa} \right)^{\frac{1}{2}}.$$

Por consiguiente;

$$u_{\kappa}^2 - v_{\kappa}^2 = \left(\frac{1}{2} - x_{\kappa} \right) - \left(\frac{1}{2} + x_{\kappa} \right) = -2x_{\kappa}.$$

Sustituyendo obtenemos la relación:

$$\varepsilon_{\kappa} \left(\frac{1}{4} - x_{\kappa}^2 \right)^{\frac{1}{2}} = -x_{\kappa} \Delta_{\kappa}.$$

Y para la brecha:

$$\Delta_{\kappa} = \sum_{\kappa'} V_{\kappa\kappa'} \left(\frac{1}{4} - x_{\kappa'}^2 \right)^{\frac{1}{2}}.$$

Despejando x_{κ} de la ecuación anterior y sustituyéndola nos queda;

$$\begin{aligned} \Delta_{\kappa} &= \sum_{\kappa'} V_{\kappa\kappa'} \left(\frac{1}{4} - \frac{\varepsilon_{\kappa'}^2}{4(\varepsilon_{\kappa'}^2 + \Delta_{\kappa'}^2)} \right)^{\frac{1}{2}}, \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\kappa'} V_{\kappa\kappa'} \frac{\Delta_{\kappa'}}{(\varepsilon_{\kappa'}^2 + \Delta_{\kappa'}^2)^{\frac{1}{2}}}. \end{aligned}$$

Hacemos:

$$\sum \rightarrow \int d\varepsilon D(\varepsilon).$$

Y obtenemos la relación:

$$\Delta_{\kappa} = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon_{\kappa'} D(\varepsilon_{\kappa'}) V_{\kappa\kappa'} \frac{\Delta_{\kappa'}}{(\varepsilon_{\kappa'}^2 + \Delta_{\kappa'}^2)^{\frac{1}{2}}}.$$

Al nivel de Fermi, $D(\varepsilon_{\kappa'}) = N(0)$ es constante y $\Delta_{\kappa} = \Delta_0$:

$$1 = \frac{1}{2} N(0) V \int_{-\hbar\omega_D}^{\hbar\omega_D} \frac{d\varepsilon}{(\varepsilon^2 + \Delta_0^2)^{\frac{1}{2}}}.$$

Resolviendo la integral obtenemos:

$$\frac{2}{N(0)V} = 2 \operatorname{arc} \sinh \left(\frac{\hbar\omega_D}{\Delta_0} \right).$$

Despejando la brecha:

$$\frac{\hbar\omega_D}{\Delta_0} = \sinh \left(\frac{1}{N(0)V} \right).$$

Finalmente, en el límite del acoplamiento débil, obtenemos la relación de la Ec. 6:

$$\Delta_0 = \frac{\hbar\omega_{max}}{\sinh \left(\frac{1}{N(0)V} \right)} \approx 2\hbar\omega_{max} e^{\frac{-1}{N(0)V}}$$

Bibliografía

1. Kamerlingh-Onnes, H., *The Superconductivity of Mercury*. Comm. Phys. Lab. Univ. Leiden, 1911. **122-124**.
2. Meissner, W. and R. Ochsenfeld, *Ein neuer Effekt bei Eintritt der Supraleitfähigkeit*. Naturwissenschaften, 1933. **21**(44): p. 787-788.
3. Ponce, A.R. and O.P. Llamas, *De las bajas temperaturas a la superconductividad*. Elementos, 2015. **22**: p. 21.
4. Feynman, R.P., *Superfluidity and Superconductivity*. Reviews of Modern Physics, 1957. **29**(2): p. 205-212.
5. Bardeen, J., L.N. Cooper, and J.R. Schrieffer, *Microscopic Theory of Superconductivity*. Physical Review, 1957. **106**(1): p. 162-164.
6. Abrikosov, A.A., *On the Magnetic Properties of Superconductors of the Second Group*. Soviet Physics JETP, 1957. **5**: p. 1442-1452.
7. Migdal, A.B., *Interaction between electrons and lattice vibrations in a normal metal*. Soviet Physics Jetp, 1958. **34 (7)**: p. 996-1001.
8. McMillan, W.L. and J.M. Rowell, *Lead Phonon Spectrum Calculated from Superconducting Density of States*. Physical Review Letters, 1965. **14**(4): p. 108-112.
9. McMillan, W.L., *Theory of Superconductor\char22{}Normal-Metal Interfaces*. Physical Review, 1968. **175**(2): p. 559-568.
10. Eliashberg, G.M., *Interactions between electrons and lattice vibrations in a superconductor*. Soviet Physics, 1960. **11**: p. 696-702.
11. Allen, P.B. and R.C. Dynes, *Transition temperature of strong-coupled superconductors reanalyzed*. Physical Review B, 1975. **12**(3): p. 905-922.
12. Cooper, L.N., *Bound Electron Pairs in a Degenerate Fermi Gas*. Physical Review, 1956. **104**(4): p. 1189-1190.
13. A. M. Raba Pérez, R.B.P., *Tratamiento de las fluctuaciones de espín en superconductores de banda-d*. Revista de la Sociedad Colombiana de Física, 2007. **39**: p. 329-334.
14. Sinha, S.K., et al., *Neutron-Scattering Study of Magnons and Paramagnons in a Chromium-Manganese Alloy*. Physical Review Letters, 1969. **23**(6): p. 311-314.
15. Naoum, K., *Magnon-paramagnon effective theory of itinerant ferromagnets*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2003. **15**(17): p. 2797.
16. Moriya, T., *Spin Fluctuations in Itinerant Electron Magnetism*. »Springer Series in Solid-State Sciences. 1985.
17. Le Tacon, M., et al., *Intense paramagnon excitations in a large family of high-temperature superconductors*. Nat Phys, 2011. **7**(9): p. 725-730.
18. Carbotte, J.P., Schachinger E, and D.N. Basov, *Coupling strength of charge carriers to spin fluctuations in high-temperature superconductors*. Nature, 1999. **401**(6751): p. 354-356.

19. Páez, A.M.R. and R.B. Parra, *Tratamiento de las fluctuaciones de espín en superconductores de banda-d* Revista de la Sociedad Colombiana de Física, 2007. **39**: p. 329-334.
20. Doubble, R., et al., *Direct Observation of Paramagnons in Palladium*. Physical Review Letters, 2010. **105**(2): p. 027207.
21. Takezawa, T., H. Nagara, and N. Suzuki, *Ab-initio calculations of superconductivity in palladium under pressure*. Physical Review B, 2005. **71**(1): p. 012515.
22. Stritzker, B., *Superconductivity in Irradiated Palladium*. Physical Review Letters, 1979. **42**(26): p. 1769-1773.
23. Grochala, W. and P.P. Edwards, *Thermal Decomposition of the Non-Interstitial Hydrides for the Storage and Production of Hydrogen*. Chemical Reviews, 2004. **104**(3): p. 1283-1316.
24. Tripodi, P. *Superconductor de hidruro de paladio de alta T_c*. 2007; Available from: http://www.oepm.es/pdf/ES/0000/000/02/26/77/ES-2267777_T3.pdf.
25. Hohenberg, P. and W. Kohn, *Inhomogeneous Electron Gas*. Physical Review, 1964. **136**(3B): p. B864-B871.
26. London, F. and H. London, *The Electromagnetic Equations of the Supraconductor*. Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 1935. **149**(866): p. 71-88.
27. Ginzburg, V.L., *On Superconductivity and Superfluidity: A Scientific Autobiography*. 2008: Springer.
28. AMERICA, N.A.O.S.O.T.U.S.O., *Biographical Memoirs*. Vol. 70. 1996: NATIONAL ACADEMY PRESS.
29. Matthias, B., *Some Surprises in Superconductivity*, in *Superconductivity in d- and f-Band Metals*, D.H. Douglass, Editor. 1976, Springer US. p. 635-642.
30. Sidharth, B.G., M. Michelini, and L. Santi, *Frontiers of Fundamental Physics and Physics Education Research*. 2014: Springer International Publishing.
31. Baquero., P.R. and C.O. Navarro., *Ideas fundamentales de la superconductividad*. 2007: UNAM. 223.
32. Baquero, R., *La Superconductividad: sus orígenes, sus teorías, sus problemas candentes hoy*. Acad. Colomb. Cienc., 2014. **38**: p. 18-33.
33. Bogoliubov, N., *ON THE THEORY OF SUPERFLUIDITY*. Journal of Physics C: Solid State Physics, 1947. **11**: p. 23-32.
34. Gor'kov, L.P., *Microscopic derivation of the Ginzburg-Landau Equations in the theory of Superconductivity*. Soviet Physics JETP, 1959. **36**: p. 1918-1923.
35. Nambu, Y., *Quasi-Particles and Gauge Invariance in the Theory of Superconductivity*. Physical Review, 1960. **117**(3): p. 648-663.
36. Belzig, W., et al., *Quasiclassical Green's function approach to mesoscopic superconductivity*. Superlattices and microstructures, 1999. **25**(5-6): p. 1251-1288.
37. Ummarino, G.A.C. *Eliashberg Theory*. 2017; Available from: <https://www.cond-mat.de/events/correl13/manuscripts/ummarino.pdf>.
38. Bednorz, J.G. and K.A. Müller, *Possible highT_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system*. Zeitschrift für Physik B Condensed Matter, 1986. **64**(2): p. 189-193.

39. M.K. Wu, J.R.A., C.J. Torng, P.H. Hor, R.L. Meng, L. Gao, Z.J. Huang, Y.Q. Wang and W. Chu, *Superconductivity at 93 K in a New Mixed-Phase Y-Ba-Cu-O Compound System at Ambient Pressure*. Physical Review Letters, 1987. **58**: p. 908-910.
40. mflor. *Física: Superconductividad eléctrica*. 2016; Available from: <http://www.mflor.mx/materias/temas/supercond/supercond.htm>.
41. Baquero, R., *La anisotropia de la superconductividad*. Revista mexicana de Física, 1979. **26**: p. 275-310.
42. A. Rubio-Ponce and R. Baquero, *Van Hove Singularities around the Fermi level in YBa₂Cu₃O₇: The importance of the chains*. Phys. Rev. B, 1999. **4**: p. 8.
43. Logvenov, G., A. Gozar, and I. Bozovic, *High-Temperature Superconductivity in a Single Copper-Oxygen Plane*. Science, 2009. **326**(5953): p. 699-702.
44. Drozdov, A.P., et al., *Conventional superconductivity at 203 kelvin at high pressures in the sulfur hydride system*. Nature, 2015. **525**(7567): p. 73-76.
45. Ashcroft, N.W., *Metallic Hydrogen: A High-Temperature Superconductor?* Physical Review Letters, 1968. **21**(26): p. 1748-1749.
46. Flores-Livas, J.A., et al., *Emergence of superconductivity in doped H₂O ice at high pressure*. Scientific Reports, 2017. **7**(1): p. 6825.
47. Hill, J.W. and D.K. Kolb, *Química para el nuevo milenio*. 1999: Prentice-Hall.
48. N. Luo, M., G. H., *First-Principles Studies of Ionic and Electronic Transport in Palladium Hydride*. CONDENSED MATTER NUCLEAR SCIENCE, 2006.
49. MILEY, N.L.A.G.H. *First-Principles Studies Of Ionic And Electronic Transport In Palladium Hydride*. in *10th International Conference on Cold Fusion*. 2003. Department of Nuclear, Plasma and Radiological Engineering, University of Illinois.: World Scientific,.
50. Skoskiewicz, T., et al., *Isotope effect in the superconducting palladium-hydrogen-deuterium system*. Journal of Physics C: Solid State Physics, 1974. **7**(15): p. 2670.
51. Errea, I., M. Calandra, and F. Mauri, *First-Principles Theory of Anharmonicity and the Inverse Isotope Effect in Superconducting Palladium-Hydride Compounds*. Physical Review Letters, 2013. **111**(17): p. 177002.
52. Moriya, T., *Spin Fluctuations in Itinerant Electron Magnetism*. Springer Series in Solid-State Sciences. 1985: Springer-Verlag Berlin Heidelberg. X, 242.
53. Doniach, S. and S. Engelsberg, *Low-Temperature Properties of Nearly Ferromagnetic Fermi Liquids*. Physical Review Letters, 1966. **17**(14): p. 750-753.
54. Mazin, I.I. and M.D. Johannes, *A key role for unusual spin dynamics in ferropnictides*. Nat Phys, 2009. **5**(2): p. 141-145.
55. Moriya, T., *Developments of the theory of spin fluctuations and spin fluctuation-induced superconductivity*. Proceedings of the Japan Academy. Series B, Physical and Biological Sciences, 2006. **82**(1): p. 1-16.
56. Mazin, I.I., D.A. Papaconstantopoulos, and M.J. Mehl, *Superconductivity in compressed iron: Role of spin fluctuations*. Physical Review B, 2002. **65**(10): p. 100511.
57. Coleman, P., *Superconductivity: Magnetic glue exposed*. Nature, 2001. **410**(6826): p. 320-321.

58. Baquero, R., *Influencia de las fluctuaciones espinoriales en las características I-V del niobio superconductor*. Revista mexicana de física, 1981. **28**: p. 79-89.
59. Holstein, T. and H. Primakoff, *Field Dependence of the Intrinsic Domain Magnetization of a Ferromagnet*. Physical Review, 1940. **58**(12): p. 1098-1113.
60. Berk, N.F. and J.R. Schrieffer, *Effect of Ferromagnetic Spin Correlations on Superconductivity*. Physical Review Letters, 1966. **17**(8): p. 433-435.
61. Rietschel, H. and H. Winter, *Role of Spin Fluctuations in the Superconductors Nb and V*. Physical Review Letters, 1979. **43**(17): p. 1256-1260.
62. STANDLEY, R.W., *Superconductivity and the structural phase transitions in palladium hydride and palladium deuteride*, in *California Institute of Technology, 1974-1980*, University of Illinois,.
63. Perdew, J., K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys Rev Lett* 77: 3865. Errata:(1997) *Phys Rev Lett*, 1996. **78**: p. 1396.
64. Muino, R.D. and H.F. Busnengo, *Dynamics of Gas-Surface Interactions: Atomic-level Understanding of Scattering Processes at Surfaces*. 2013: Springer Berlin Heidelberg.
65. R, B.M.a.O., *Zur Quantentheorie der Molekeln*. Annalen der Physik, 1927. **389**: p. 457-484.
66. Kohn, W. and L.J. Sham, *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*. Physical Review, 1965. **140**(4A): p. A1133-A1138.
67. Singh, D.J. and L. Nordstrom, *Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW Method*. 2006: Springer US. XIII, 134.
68. Sjöstedt, E., L. Nordström, and D. Singh, *An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method*. Solid state communications, 2000. **114**(1): p. 15-20.
69. Perdew, J.P., K. Burke, and M. Ernzerhof, *Generalized Gradient Approximation Made Simple [Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)]*. Physical Review Letters, 1997. **78**(7): p. 1396-1396.
70. Perdew, J.P., et al., *Erratum: Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation*. Physical Review B, 1993. **48**(7): p. 4978-4978.
71. Zhang, X., Z. Li, and G. Lu, *A non-self-consistent range-separated time-dependent density functional approach for large-scale simulations*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2012. **24**(20): p. 205801.
72. P. Blaha, K.S., G. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, *WIEN2k*, 2015.
73. Elk, T.F.-L.C., *Electronic Structure at the Cutting Edge with Elk*, 2015.
74. Albanesi, E.A.M., Leonardo; Naudi, Andrés A., *Modelado de materiales para aplicaciones en Bioingeniería*. Ciencia, Docencia y Tecnología, 2012. **2**.
75. Borg, R.J. and G.J. Dienes, *The Physical Chemistry of Solids*. 1992: Academic Press.
76. Lüders, M., et al., *Ab initio theory of superconductivity. I. Density functional formalism and approximate functionals*. Physical Review B, 2005. **72**(2): p. 024545.
77. Oliveira, L.N., E.K.U. Gross, and W. Kohn, *Density-Functional Theory for Superconductors*. Physical Review Letters, 1988. **60**(23): p. 2430-2433.

78. Gross, E.K.U. and W. Kohn, *Local density-functional theory of frequency-dependent linear response*. Physical Review Letters, 1985. **55**(26): p. 2850-2852.
79. Sandratskii, L., P. Buczek, and A. Ernst, *Magnons in complex systems from TDDFT*.
80. Buczek, P., et al., *Energies and Lifetimes of Magnons in Complex Ferromagnets: A First-Principle Study of Heusler Alloys*. Physical Review Letters, 2009. **102**(24): p. 247206.
81. Steinle-Neumann, G., L. Stixrude, and R.E. Cohen, *First-principles elastic constants for the hcp transition metals Fe, Co, and Re at high pressure*. Physical Review B, 1999. **60**(2): p. 791-799.
82. Bose, S.K., *Electron–phonon coupling and spin fluctuations in 3d and 4d transition metals: implications for superconductivity and its pressure dependence*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2009. **21**(2): p. 025602.
83. Blöchl, P.E., O. Jepsen, and O.K. Andersen, *Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations*. Physical Review B, 1994. **49**(23): p. 16223-16233.
84. Tripodi, P., et al., *Possibility of high temperature superconducting phases in PdH*. Physica C: Superconductivity, 2003. **388–389**: p. 571-572.
85. Tripodi, P., et al., *Temperature coefficient of resistivity at compositions approaching PdH*. Physics Letters A, 2000. **276**(1–4): p. 122-126.
86. Schindler, A.I. and C.A. Macklitt, *Specific-Heat Enhancement in Strongly Paramagnetic Pd: Ni Alloys*. Physical Review Letters, 1968. **20**(1): p. 15-18.
87. Chouteau, G., et al., *Specific Heat and Susceptibility Enhancement in Dilute Pd: Ni Alloys*. Physical Review Letters, 1968. **20**(5): p. 193-195.